

SÉRIE A, N° 1382

N° D'ORDRE

2247

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Edgard-Maurice BELLET

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

Docteur de l'Université de Nancy

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Dijon

1^{re} THÈSE. — 1^o ACTION DU CYANOGENÈ ET DES CHLORURES
DE CYANOGENÈ SUR LES COMBINAISONS OR-
GANO-MAGNÉSIENNES MIXTES. — SYNTHÈSES
DE NITRILES ET DE CÉTONES.

2^o CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES
ALCOOLS SUR LES ÉTHERS-SELS EN MILIEU
FAIBLEMENT ALCALIN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Mars 1933 devant la Commission d'Examen

Président : M. E.-E. BLAISE

Examineurs { MM. AUGER,
MOUTON.

DIJON

IMPRIMERIE L. LÉPAGNEZ

5, RUE DOCTEUR-CHAUSSIER, 5

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.
Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires {
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Remy PERRIER.
Léon BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

E. GOUBBAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathématique.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE Étude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
M. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN Mécanique physique expérimentale.
DE BROGLIE Théories physiques.

Professeurs.....



E. PÉCHARD Chimie (Enseigt P.C.N.).
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. MICHEL LÉVY Pétrographie.
H. MOUTON Chimie physique.
L. DUNOYER Optique appliquée.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY Zoologie.
A. DEBIERNE Radioactivité.
E. DARMOIS Physique.
G. BRUHAT Physique.
F. PICARD Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. JOLEAUD Paléontologie.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.

FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER Physique (P. C. N.).
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
LABROUSTE Physique du Globe.
FREUNDLER Chimie (P. C. N.).
PRENANT Zoologie.
P. JOB Chimie générale.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
BOHN Zoologie (P. C. N.).
COMBES Sciences naturelles (P.C.N.).
GARNIER Mécanique rationnelle.
PÉRÉS
LAUGIER Physiologie générale.
TOUSSAINT Technique aéronautique.
HASKPILL Chimie (P. C. N.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

Témoignage de reconnaissance
et de profonde affection.

A MES MAÎTRES

MESSIEURS LES PROFESSEURS

A. BÉHAL ET V. GRIGNARD

MEMBRES DE L'INSTITUT

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

PREMIÈRE PARTIE

Action du cyanogène et des chlorures de cyanogène sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes. — Synthèses de nitriles et de cétones.

SECONDE PARTIE

Contribution à l'étude de l'action des alcools sur les éthers-sels en milieu faiblement alcalin.

PREMIÈRE PARTIE

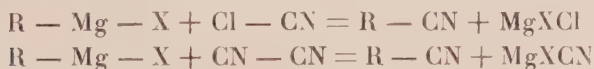
INTRODUCTION

La majeure partie de ce travail a fait l'objet de notre thèse de Doctorat de l'Université de Nancy soutenue en 1913.

Je rappelle qu'à cette époque, si on disposait bien pour réaliser la synthèse des nitriles de nombreux modes de préparation, beaucoup n'étaient que des modes de formation. En pratique, et dans la série grasse, l'action des dérivés halogènes sur le cyanure de potassium formait le seul procédé général de synthèse.

En série aromatique, cette méthode n'étant plus applicable, seule la méthode classique de Sandmeyer conduisait à des résultats pratiques.

M. V. GRIGNARD, poursuivant l'étude des propriétés de ses dérivés organo-magnésien, observa que le cyanogène et le chlorure de cyanogène réagissaient sur ces dérivés pour donner des nitriles (1). Les rendements obtenus étaient assez satisfaisants pour que cette réaction constituât un mode pratique de préparation. Elle était formulée par les équations suivantes :



C'est alors que nous nous sommes proposé de continuer l'étude de cette réaction, en cherchant à la généraliser et

(1) V. GRIGNARD. *C. R. Ac. Sc.* **152** (1911) 388

en déterminant l'influence des divers groupements substitués sur les rendements.

Nous avons ensuite cherché à étendre à la série cyclanique cette méthode de synthèse d'autant plus intéressante que dans cette série, le premier terme, le nitrile de l'acide hexahydrobenzoïque était seul connu.

Toutes ces recherches nous ont permis de constater que le mécanisme de la réaction était en réalité différent de celui qu'on lui avait primitivement attribué et cette constatation nous a permis de réaliser une nouvelle méthode de synthèse des cétones.

Enfin nous avons cherché au cours de ce travail à différencier le chlorure de cyanogène liquide du chlorure de cyanogène gazeux.

La plus grande partie de ce travail avait été effectuée à l'Institut Chimique de Nancy sous la direction de M. le Professeur GRIGNARD.

Je me permets de lui renouveler ici l'expression de mes sentiments de profonde reconnaissance.



CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Préparation du cyanogène

Pour préparer ce composé, on dispose de deux méthodes : l'une reposant sur la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur, l'autre, préconisée par Jacquemin (1), basée sur l'action du cyanure de potassium sur le sulfate de cuivre. J'ai donné la préférence à ce dernier procédé, le premier étant très coûteux; puisqu'il faut théoriquement 452 grammes de cyanure de potassium pour obtenir une molécule de cyanogène.

L'appareil se compose d'un ballon de trois litres environ. Le tube à dégagement est relié à trois colonnes desséchantes par l'intermédiaire d'un réfrigérant ascendant. Pour effectuer la préparation, on place dans le ballon une solution de sulfate de cuivre formée de deux parties de sel pour quatre parties d'eau. On chauffe au bain-marie, car j'ai remarqué, tout au moins pour ces opérations faites en grand, qu'il y a avantage à chauffer dès le début : on évite ainsi la formation du paracyanogène, tout en régularisant la marche de l'opération. Dès que la température atteint 60°, on fait arriver goutte à goutte, par un tube à robinet, une solution concentrée de cyanure de potassium (une partie). Le cyanogène se dégage et est recueilli dans un ballon contenant de l'éther anhydre, placé dans un mélange réfrigérant. La dissolution est totale si on a soin

(1) JACQUEMIN, *Bull. Soc. Chim.* **43** (1895) 538.

de terminer le tube à dégagement par une boule percée de petits trous. La différence de poids du ballon avant et après l'opération indique très suffisamment la quantité de cyanogène dont on dispose.

Les rendements de cette préparation sont très satisfaisants et 300 grammes de cyanure fournissent facilement 32 grammes de cyanogène.

Préparation du chlorure de cyanogène gazeux

De toutes les différentes méthodes connues, c'est la méthode de Drechsel qui nous a conduit aux meilleurs résultats.

Dans des flacons de six à huit litres pleins d'eau, on dissout à 0° le maximum de chlore, soit facilement 120 à 130 grammes. On ajoute ensuite la quantité théorique de cyanure de mercure (soit le double du poids d'hydrate de chlore) et du chlorure de sodium en quantité égale au poids de chlore, pour éviter la formation de chloro-cyanure.

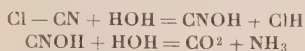
La solution se décolore peu à peu en même temps que le cyanure disparaît. La vitesse de la réaction est fonction de l'agitation : ainsi en abandonnant les flacons à 0° sans agiter la réaction demande huit jours pour être totale, tandis qu'elle l'est au bout de 24 heures, si l'on agite une trentaine de fois environ. Ces solutions aqueuses de chlorure de cyanogène sont conservées dans l'eau glacée et, autant que possible, à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution éthérée de chlorure de cyanogène, on siphonne alors par pression d'hydrogène, dans un ballon, un volume convenable de la solution précédente.

Le ballon est relié à trois colonnes desséchantes à chlorure de calcium, continuées par un tube à dégagement terminé en boule percée de petits trous, comme pour le cyanogène. On chauffe progressivement vers 60° ; le chlorure très peu soluble à chaud se dégage de la solution

aqueuse et vient se dissoudre dans l'éther anhydre d'un ballon maintenu à 0° et ne communiquant avec l'extérieur que par un tube desséchant.

Remarque. — Il y a avantage à employer la solution aqueuse de chlorure de cyanogène aussi rapidement que possible. En effet, $\text{Cl} - \text{CN}$ s'hydrolyse avec le temps et plus rapidement sous l'action de la lumière, selon le schéma



Le gaz carbonique ainsi formé passe avec $\text{Cl} - \text{CN}$ et vient se dissoudre dans l'éther. Et quand on fait la réaction sur l'organo-magnésien, CO_2 réagit pour son propre compte pour donner l'acide correspondant. C'est à cette réaction que j'ai attribué l'origine de l'acide dont j'ai toujours constaté la présence à côté du nitrile.

Préparation du chlorure de cyanogène liquide

J'ai préparé ce composé selon le procédé de A. Gautier.

L'appareil que j'ai utilisé se compose d'un ballon à deux tubulures dans lequel on place, d'après l'auteur, une partie d'acide cyanhydrique anhydre et cinq parties d'eau (ce que j'ai réalisé en utilisant les solutions commerciales à 40 % étendues de leur volume d'eau). La tubulure latérale est reliée à un réfrigérant ascendant par l'intermédiaire d'un tube à robinet. Par l'autre tubulure on fait arriver un courant de chlore, de façon que ce dernier se dégage au fond de la solution d'acide cyanhydrique. Le ballon étant maintenu dans un mélange réfrigérant, le chlore s'absorbe et peu à peu on voit le fond du ballon se tapisser de gouttes huileuses qui se rassemblent. On arrête l'opération dès que la solution prend une teinte jaune verte.

A ce moment, on ferme le robinet de la tubulure latérale, on détache le réfrigérant, on retourne le ballon et on l'adapte à un second ballon identique, en reliant les deux tubulures par l'intermédiaire du tube à robinet précédent. On ouvre ce dernier, on laisse écouler le liquide huileux dans le second ballon placé dans l'eau glacée et contenant de l'oxyde rouge de mercure destiné à absorber le chlore en excès que peut contenir la solution,

On laisse alors le produit distiller en favorisant l'opération par une légère élévation de température.

On recueille $\text{Cl} - \text{CN}$ liquide dans un matras refroidi, après l'avoir lavé dans très peu d'eau et séché à l'état gazeux sur trois colonnes à chlorure de calcium.

Méta-bromo-toluène

J'ai préparé ce dérivé au départ de la méta-toluidine selon la méthode préconisée par Acrée (1).

Pour cela on dissout 100 grammes de méta-toluidine dans 400 grammes d'acide bromhydrique de densité 1,49. Le bromhydrate cristallise à froid. On introduit alors dans ce mélange 50 grammes de nitrite de soude dissous dans 100 grammes d'eau, en observant les règles de la diazotation.

La solution du sel de diazo ainsi obtenue est un liquide rouge-brun. On l'introduit peu à peu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et dans lequel on a placé une solution formée de 300 grammes de KBr , 100 grammes de bromure cuivreux, 60 grammes de HBr et 500 grammes d'eau, que l'on maintient en ébullition.

L'azote se dégage, on laisse ensuite refroidir, on décante l'huile, on extrait la solution aqueuse à l'éther et l'on joint le produit d'extraction à la portion huileuse déjà séparée. Cette solution éthérée est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à la soude pour éliminer le méta-crésol qui se forme toujours dans cette réaction. On distille ensuite l'éther et on rectifie le résidu.

Le bromure bout à $177-178^\circ$ sous $750 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Remarque. — Le bromure cuivreux se prépare au moment de l'emploi en chauffant au réfrigérant ascendant, jusqu'à décoloration totale, un mélange de 63 grammes de SO_4Cu , 5 H_2O ; 180 grammes de HBr , 400 grammes d'eau, 55 grammes de H_2SO_4 et 100 grammes de cuivre. On précipite ensuite le bromure par l'eau distillée que l'on élimine, ainsi que les eaux de lavage, au moyen d'un siphon et d'une pression d'hydrogène, afin d'éviter toute altération du sel cuivreux.

(1) ACRÉE, *Ber. d. Chem. Gesells* [1] **37** (1904) 990.

Bromo-méta-xylène



Parmi les trois bromo-méta-xylènes connus, c'est le 4-bromo, 1-3 diméthyl-benzol que j'ai préparé en utilisant la méthode de Cohen et Dakin (1).

Dans un ballon de 800 centimètres cubes environ, on place 200 grammes de méta-xylène et 2 grammes d'amalgame d'aluminium.

On ajoute alors, goutte à goutte, en l'espace d'une heure environ, 240 grammes de brome. La réaction se fait régulièrement. Je n'ai pas refroidi et ai laissé la réaction se parachever pendant 10 heures. A la fin, tout le brome est absorbé. On lave alors à l'eau, puis à la soude pour éliminer HBr et Br. On dissout dans l'éther et l'on purifie à la manière habituelle. Le résidu rectifié me donne 140 grammes de dérivé pur. J'ai donc obtenu un rendement sensiblement supérieur à celui des auteurs qui, partant de 50 grammes de méta-xylène, n'obtenaient que 32 grammes de produit brut.

C'est un corps liquide incolore bouillant à 84° sous 13 $\frac{\text{m.}}{\text{m.}}$.

Remarque. — L'amalgame d'aluminium se prépare en faisant agir, pendant deux minutes environ, une solution de sublimé à 1/2 % sur de l'aluminium préalablement décapé par de la soude. On lave ensuite à l'eau puis rapidement à l'alcool et à l'éther et on conserve sous de la ligroïne sèche.

Bromo-mésitylène

J'ai préparé ce composé selon le procédé préconisé par Fittig (2). Dans du mésitylène maintenu à 0° et à l'abri de la lumière solaire, on fait arriver goutté à goutte la quantité théorique de brome. Dans ces conditions le brome se fixe au fur et à mesure et le produit reste peu coloré. On dissout dans l'éther, on lave à l'eau et à la soude.

(1) COHEN et DAKIN. *J. Chem. Soc. London* **75** (1899) 894.

(2) FITTIG. *Ann. Chem.* **147** (1868) 6.

La solution étherée est évaporée et le résidu, rectifié, donne successivement :

1° Une portion basse, passant au-dessous de 100°, sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$;

2° Une portion moyenne, 105-130° ;

3° Une portion supérieure, 150-155°.

La portion basse est constituée par du mésitylène.

La portion moyenne fournit, avec 60 % de rendement, le bromo-mésitylène passant à 113-115° sous 21 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Enfin, la portion supérieure cristallise. Ce produit recristallisé dans l'alcool fond à 60°. C'est du dibromo-mésitylène dont il est très difficile d'éviter la formation.

Bromo-méthyl-thymol

C'est le dérivé bromé dans lequel l'atome de brome se fixe en para vis-à-vis du groupement O — CH³.

On l'obtient par bromuration du méthyl-thymol préparé au préalable.

1° **Méthyl-thymol.** — J'ai effectué la méthylation sur une molécule d'après le mode opératoire suivant :

On prépare préalablement la quantité correspondante d'alcoolate de sodium en introduisant peu à peu, à froid d'abord et à chaud ensuite, 24 grammes de sodium dans 200 grammes d'alcool méthylique. Cet alcoolate est placé dans un autoclave de 1.500 centimètres cubes environ, en même temps que 151 grammes de thymol dissous dans le minimum d'alcool méthylique et 142 grammes d'iodure de méthyle. On chauffe alors au bain d'huile pendant 12 heures, en maintenant la température aux environs de 140°.

Après refroidissement, on ouvre l'autoclave avec précaution et l'on traite par l'eau. Le lavage à l'eau élimine les produits minéraux. On reprend ensuite à l'éther, on purifie par des lavages successifs à l'acide sulfurique étendu, au bicarbonate de soude et à l'eau. On chasse l'éther au bain-marie et on rectifie le résidu. J'ai obtenu

ainsi 150 grammes de méthyl-thymol; c'est un liquide incolore bouillant à 99° sous $10 \frac{m}{m}$.

Les rendements atteignent 90 % environ de la théorie.

Bromo-méthyl-thymol. — J'ai opéré au contraire la bromuration du méthyl-thymol en milieu acétique suivant les indications de MM. Barbier et Grignard (1).

Dans un ballon d'un litre environ, on place 110 grammes de méthyl-thymol, soit deux tiers de molécule, et on ajoute 200 grammes d'acide acétique pour diluer la masse.

Par un tube à brome on fait alors tomber peu à peu dans ce ballon maintenu à 0° une solution de 104 grammes de brome dans son poids d'acide acétique. La bromuration est immédiate, on voit la masse se troubler peu à peu en se colorant en rouge lie de vin. Le dérivé bromé, moins soluble dans l'acide acétique que le méthyl-thymol, se dépose au fond du ballon en une couche huileuse.

La réaction terminée, on traite par l'eau pour éliminer les acides bromhydrique et acétique. On dissout le résidu dans l'éther, on lave au carbonate d'ammoniaque, puis à l'eau. La solution étherée est évaporée au bain-marie et on rectifie le résidu.

La partie la plus importante du fractionnement passe entre 130 et 145° sous $13 \frac{m}{m}$. Rectifié une seconde fois, le produit passe à $129-130^{\circ}$ sous $8 \frac{m}{m}$. C'est le bromo-méthyl-thymol qui se présente sous l'aspect d'un liquide légèrement ambré.

Dans les parties basses du fractionnement, j'ai isolé du méthyl-thymol non attaqué, mais c'est en vain que j'ai essayé d'isoler un dérivé dibromé dans les portions supérieures. Le produit obtenu passe en effet vers $145-175^{\circ}$ sous $12 \frac{m}{m}$, sans point fixe; c'est sans doute un mélange des deux dérivés dibromés possible.

Les rendements de cette opération atteignent 80 %.

(1) BARBIER et GRIGNARD : *Association française pour l'avancement des Sciences*. Grenoble 1904.

Mono-bromo-diméthylhydroquinone



Diméthylhydroquinone. — La méthylation de l'hydroquinone a été faite comme précédemment en autoclave. Dans celui-ci, on place une solution de 55 grammes d'hydroquinone dans l'alcool méthylique et on ajoute la quantité correspondante d'alcoolate de sodium; on obtient une masse pâteuse et jaune. On ajoute 142 grammes d'iodure de méthyle et on chauffe 12 heures à 140-150°.

On traite ensuite par l'eau, on reprend par l'éther et l'on purifie cette solution éthérée. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, le résidu cristallise : c'est la diméthylhydroquinone fondant à 55°. Les rendements sont d'environ 60 %.

Bromo-diméthylhydroquinone. — La bromo-diméthylhydroquinone a été préparée par bromuration directe du dérivé diméthylé. J'ai d'abord effectué cette opération en présence du chloroforme comme dissolvant. Dans ce cas j'ai obtenu surtout du dérivé dibromé symétrique fusible à 142°.

En présence de sulfure de carbone la bromuration se fait très lentement et demande 24 heures pour être totale. La réaction terminée et les produits purifiés, on fractionne le résidu. J'ai obtenu :

1° Une portion passant au-dessous de 110° sous 10 $\frac{m}{m}$ et constituée par de la diméthylhydroquinone n'ayant pas subi la bromuration ;

2° Une portion 125-135° sous 12 $\frac{m}{m}$ formée par le bromure cherché ;

3° Un résidu cristallisant et constitué par du dérivé dibromé.

Les rendements atteignent environ 60 % en monobromure.

J'ai finalement donné la préférence au procédé de

Nolting (1) qui consiste à opérer la bromuration en milieu acétique.

Pour cela, 80 grammes de diméthylhydroquinone sont dissous dans 260 grammes d'acide acétique et on y fait tomber goutte à goutte 86 grammes de brome également dilué de son poids d'acide acétique. La bromuration se fait à 0°. Il se forme encore du dérivé dibromé, mais ce dernier étant très peu soluble dans l'acide acétique, cristallise ce qui permet de l'isoler immédiatement après essorage. On traite par l'eau, on reprend la solution par l'éther, on purifie et on rectifie. Ce procédé conduit à des rendements de 70 % et a l'avantage d'isoler facilement le dérivé dibromé.

La bromo-diméthylhydroquinone est un corps liquide bouillant à 131° sous 12 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Bromo-acénaphène-para

Ce dérivé a été préparé selon le procédé de Blumenthal (2).

Dans un ballon de 4 litres environ on dissout une molécule, soit 154 grammes d'acénaphène, dans trois litres d'éther.

On ajoute alors peu à peu et à 0°, 160 grammes de brome. La réaction terminée, on lave à l'eau pour éliminer HBr, puis on purifie par des lavages successifs à la soude, à l'acide sulfurique étendu et au bicarbonate. Par évaporation de la solution étherée, il se dépose des cristaux que l'on essore et que l'on purifie par une seconde cristallisation dans l'alcool.

Cette seconde purification s'impose, car les produits de première cristallisation contiennent des dérivés bromés des groupes CH_2 , dérivés peu stables qui se décomposent peu à peu avec mise en liberté d'HBr pour donner des dérivés de l'acénaphtylène.

(1) NOLTING. *Ber. d. Chem. Gesells.* [11] **23** (1890) 3250.

(2) BLUMENTHAL. *Bull. Soc. Chim.* **28** (1875) 327.

Bromo-cyclohexane

On obtient très facilement les dérivés bromés cyclaniques en appliquant aux cyclanols la méthode d'éthérification indiquée par Norris.

Pour cela, dans un ballon de 500 centimètres cubes environ, on place une partie de cyclohexanol et 5 parties d'acide bromhydrique de densité $D = 1,49$, bouillant à point fixe. L'acide se colore en jaune et l'alcool en rouge. Le ballon est surmonté d'une petite colonne droite d'environ 20 centimètres de hauteur portant un thermomètre et reliée à un réfrigérant descendant. On chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition et on distille très lentement. La couche supérieure disparaît peu à peu et il distille un mélange d'eau et de dérivé bromé avec des traces d'acide bromhydrique entraîné.

La partie distillée, formée de deux couches, est reprise à l'éther et purifiée par des lavages successifs au bicarbonate de soude et à l'eau. On sèche sur sulfate de soude et on chasse l'éther au bain-marie. Après rectification, on obtient le bromo-cyclohexane bouillant à $61-62^{\circ}$ sous $20 \frac{mm}{m}$.

C'est un liquide clair, limpide, d'odeur éthérée agréable.

L'acide bromhydrique restant dans le ballon ne contient pas de bromure en quantité appréciable. Il est susceptible d'être utilisé à nouveau pour une nouvelle opération.

Les rendements atteignent facilement 90 %.

Méthyl-bromo-cyclohexanes. — En opérant dans les mêmes conditions j'ai préparé successivement les trois méthyl-bromo-cyclohexanes connus, au départ des trois méthyl-cyclohexanols correspondants. Le dérivé ortho se trouve dans la portion de rectification $55-70^{\circ}$ sous $18 \frac{mm}{m}$. C'est un corps liquide, incolore, d'odeur éthérée agréable; il bout à $62-63^{\circ}$ sous $18 \frac{mm}{m}$.

Les rendements de cette préparation ne dépassent pas 50 %, car on retrouve en effet dans les portions basses une

assez forte proportion de méthyl-cyclohexène provenant de la débromhydratation du bromo-méthyl-cyclohexane. Il y a du reste intérêt à traiter le bromure de suite, car il s'altère assez rapidement.

Le dérivé méta possède les mêmes propriétés physiques, il bout à 71° sous $20 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et se prépare avec un rendement de 80 %.

Enfin le dérivé para bout à 60° sous $20 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et se prépare également avec un rendement voisin de 85 %.

CHAPITRE II

ACTION DU CHLORURE DE CYANOGENÈ SUR LES DÉRIVÉS ORGANO-MAGNÉSIENS

Je me suis proposé, au cours de ce chapitre, d'étudier, en la généralisant, l'action du chlorure de cyanogène sur différents organo-magnésiens. Parmi ces derniers dérivés j'ai choisi spécialement ceux qui pouvaient me permettre de déterminer l'influence de la position, du nombre et de la nature des chaînes latérales, sur la réaction.

Je rappelle que M. V. Grignard a déjà étudié spécialement l'action du chlorure de cyanogène sur le bromobenzène magnésium, sur le bromanisole, sur l' α bromonaphtalène et a préparé ainsi les nitriles correspondants.

A. Influence de la position des chaînes latérales

Action du chlorure de cyanogène sur l'ortho-bromotoluène-magnésium. Nitrile ortho-tolulique



Préparation du magnésien. — La préparation de ce dérivé organo-magnésien se fait selon le mode opératoire général. Un ballon de 500 centimètres cubes est fermé par un bouchon portant un tube à trois voies. L'une

est surmontée d'un tube à brome, l'autre d'un réfrigérant ascendant. Il importe que l'ensemble de l'appareil soit bien sec.

On place dans le ballon 8 grammes de magnésium en tournure que l'on humecte avec quelques centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'éther anhydre et d'ortho-bromotoluène. La réaction se déclare spontanément après un léger chauffage, ou par l'addition de quelques gouttes de bromure d'éthyle. Dès qu'elle est très vive, on introduit rapidement 100 centimètres cubes d'éther anhydre et on l'entretient ensuite en laissant tomber peu à peu le mélange d'éther et de dérivé bromé; on chauffe finalement une heure environ pour terminer la réaction.

Le magnésien est soluble et la solution étherée est jaune-verte. On laisse refroidir sous pression d'hydrogène pur et sec.

Réaction du magnésien sur le chlorure de cyanogène. — On a préalablement préparé une solution étherée de chlorure de cyanogène, de façon que ce dernier soit en léger excès par rapport au dérivé magnésien.

On maintient ce ballon dans de l'eau glacée et on fait alors arriver peu à peu le dérivé organo-métallique au moyen d'un siphon et d'une pression d'hydrogène; on doit éviter avec le plus grand soin toute trace d'humidité ainsi que toute arrivée d'air sur les produits de la réaction.

On règle le débit du siphon, que l'on a amorcé au préalable avec de l'éther anhydre, de telle sorte que le magnésien tombe goutte à goutte dans la solution de chlorure de cyanogène.

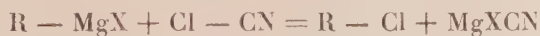
On observe alors que chaque goutte produit, en arrivant au contact de la solution, des pellicules blanches. On agite le ballon afin de bien mélanger les produits; les flocons blancs finissent par se rassembler en une huile verte

très visqueuse. Tout le magnésien étant ainsi introduit, on abandonne douze heures en charge d'hydrogène. Au bout de ce temps la solution étherée s'est éclaircie tandis que la matière visqueuse s'est concrétée au fond du ballon en une masse brune. On verse alors la solution étherée dans de l'eau glacée et on décompose également le précipité par de l'eau légèrement acidulée. On épuise ces eaux à l'éther et on purifie cette solution par des lavages successifs au carbonate de soude, à la soude, à l'acide sulfurique, au bicarbonate et à l'eau.

On sèche ensuite sur sulfate de soude, on évapore la solution étherée et on rectifie le résidu.

La rectification fournit 1 à 2 grammes de toluène, la même quantité d'ortho-chloro-toluène, le nitrile ortho-toluique et un résidu duquel on retire du diortho-ditolyle (1 gramme). La présence du toluène provient de l'hydrolyse d'un peu de magnésien n'ayant pas réagi.

L'ortho-chloro-toluène prend naissance dans une réaction secondaire déjà signalée par M. Grignard, réaction qui se fait selon le schéma



Le o-o-ditolyle a pour origine une réaction secondaire du magnésium également connue par laquelle ce dernier agit à la manière du sodium dans la méthode de Würtz, pour doubler la molécule.

Enfin, dans les eaux de lavage au carbonate de soude, j'ai isolé par acidification de l'acide ortho-toluique; l'origine de cet acide est due à la présence de gaz carbonique dans la solution de chlorure de cyanogène, ainsi que j'ai eu l'occasion de l'expliquer au cours de la préparation de ce dernier dérivé.

Notre préparation nous a donné le nitrile o-toluique avec un rendement de 50 % environ. C'est un corps liquide, incolore, d'odeur agréable et bouillant à 93-96° sous 20 $\frac{mm}{760}$.

W. Weith (1), Van Scherpenzeel (2) l'ont obtenu au départ de la toluidine correspondante, Nef (3), par isomérisation de la carbylamine et Roland School (4), par l'action du chlorure de cyanogène sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium, mais ces deux derniers procédés ne sont que des modes de formation.

**Action du chlorure de cyanogène
sur le méta-bromo-toluène-magnésium.
Nitrile méta-toluique**



Cette étude est faite spécialement pour comparer les résultats avec ceux des isomères ortho et para, car ce procédé ne sera jamais un mode de préparation puisqu'il faut partir de la méta-toluidine, comme matière première, et que cette dernière donne le nitrile correspondant avec un très bon rendement par la méthode de Sandmeyer.

Comme dans le cas précédent, le magnésien, dont la préparation est absolument identique à celle de l'isomère ortho, arrive dans la solution étherée de chlorure de cyanogène. Il se produit des flocons blancs qui se concrètent peu à peu. Au bout de 12 heures on hydrolyse, on extrait à l'éther et on évapore la solution étherée au bain-marie, après purification.

J'ai obtenu ainsi le nitrile méta-toluique avec un rendement de 60 %. C'est un corps liquide incolore et bouillant à 94-97° sous 17 mm.

Il a été déjà préparé par Buchka et Schachtenbeck (5), puis par Van Scharpenzeal (6) au départ de la méta-toluidine.

(1) W. WEITH. *Ber. d. Chem. Gesells* [I] **6** (1873) 419.

(2) VAN SCHERPENZEEL. *Rec. Trav. Chim. P. B.* **20** (1901) 168.

(3) NEF. *Ann. Chem.* **270** (1892) 311.

(4) ROLAND SCHOOL. *Ber. d. Chem. Gesells* [I] **36** (1903) 14.

(5) BUCHKA. *Ber. d. Chem. Gesells* [I] **22** (1889) 841.

(6) VAN SCHARPENZEAL. *Rec. Trav. Chim. P. B.* **1** (1901) 168.

**Action du chlorure de cyanogène
sur le para-bromo-toluène-magnésium.
Nitrile para-toluique**



Enfin, en opérant dans les mêmes conditions que précédemment, j'ai fait réagir le para-bromo-toluène magnésium sur le chlorure de cyanogène. J'ai obtenu des résultats analogues et la réaction m'a donné, pour 1/4 de molécule :

1° Un gramme environ d'un produit fusible à + 7° constitué par du para-chloro-toluène ;

2° Deux grammes de dipara-ditolyle ;

3° Deux grammes d'acide para-toluique ;

4° Dix-sept grammes de nitrile para-toluique, soit un rendement de 60 % environ. C'est un corps solide blanc, fondant à 30° ; il possède également l'odeur agréable de ses isomères. Il a été préparé dans les conditions de l'isomère ortho par Nef, Van Scherpenzeal, Roland School et Krober (1).

Cette étude montre que la position des chaînes latérales influe sur les rendements en nitrile et que la position ortho est la plus défavorable à la réaction.

B. Influence du nombre des chaînes latérales

**Action du chlorure de cyanogène
sur le bromo-méta-xylène magnésium.
Diméthyl-1-3 Benzonitrile-4**

L'essai a été effectué sur 1/4 de molécule soit 46 grammes. Le magnésien est préparé selon le procédé habituel par amorçage préalable avec un peu de bromure d'éthyle. Il se présente sous l'aspect d'une solution brune. Au moyen

(1) KROBER, *Ber. d. Chem. Gesells* [1] **23** (1890) 1030.

d'un siphon et sous pression d'hydrogène on le fait arriver dans la solution éthérée de $\text{Cl} - \text{CN}$ maintenue à 0° . Il se forme également des pellicules blanches et une partie insoluble visqueuse et brune. Tout le magnésien introduit, on agite fortement pour favoriser le contact entre le chlorure de cyanogène et le magnésien, puis on laisse reposer 12 heures. Au bout de ce temps, l'huile s'est concrétée en une masse grisâtre, tandis que la solution éthérée est parfaitement claire et incolore.

On hydrolyse alors les produits de réaction, on épuise à l'éther et l'on purifie cette solution éthérée comme dans les cas précédents. On évapore ensuite au bain-marie et on rectifie le résidu.

On obtient ainsi quatre fractions successives :

1° Une portion passant au-dessous de 80° , sous $15 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

2° Une portion $80-100^\circ$, sous $15 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

3° Une portion $100-115^\circ$, sous $15 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Enfin un résidu.

En rectifiant, j'ai isolé du méta-xylène, bouillant à $135-142^\circ$, puis un peu d'un produit qui passe à $73-75^\circ$ sous $16 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ et qui est constitué par du chloro-méta-xylène; et finalement le nitrile cherché qui bout à $110-112^\circ$ sous $16 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

C'est un corps solide fusible à 23° . Il reste facilement en surfusion et se présente sous l'aspect d'un liquide incolore d'odeur agréable.

Par chauffage avec la potasse alcoolique à 20 %, on obtient l'amide correspondante, fusible à 179° .

Les rendements atteignent 40 % en nitrile, mais le xylène que l'on retrouve montre que 30 % du magnésien reste sans entrer en réaction.

Le diméthyl-1-3 benzonitrile-4 a été préparé par Merz (1), par Hinrichsen (2) en suivant la méthode générale de Sandmeyer avec des rendements de 50 %.

(1) MERZ. *Ber. d. Chem. Gesells* [1] **18** (1885) 1012.

(2) HINRICHSSEN. *Ber. d. Chem. Gesells* [11] **21** (1888) 3082.

R. School (1) puis L. Francesconi (2) l'ont préparé également par déshydratation de l'aldoxime.

**Action du chlorure de cyanogène
sur le bromo-mésitylène magnésium.
Triméthyl-1-3-5 Benzonitrile-4**

La préparation du magnésien est amorcée par deux gouttes de bromure d'éthyle. Elle se continue sans chauffage. A la fin, on chauffe pendant une heure pour terminer la réaction. Au bout de ce temps le magnésium a disparu. Le dérivé organo-métallique formé est soluble et se présente sous l'aspect d'une solution jaune-verte. Traité à la manière habituelle, par le chlorure de cyanogène, le magnésien produit un trouble blanc-jaunâtre qui se concrète peu à peu en une huile brune. La réaction terminée, on laisse 24 heures en contact afin d'essayer d'améliorer les rendements, puisque l'expérience précédente semblait indiquer que la réaction n'était pas totale au bout de 12 heures.

A la fin, l'huile est totalement concrétée en une masse brune et la solution étherée est peu colorée. On hydrolyse et on extrait à l'éther. La solution étherée est purifiée à la manière habituelle, distillée et rectifiée; on obtient ainsi trois fractions qui, rectifiées une seconde fois, donnent :

1° Une fraction 164-165° constituée par du mésitylène venant encore d'une réaction incomplète, soit 20 % environ.

2° Une fraction 204-206° constituée par du chloro-mésitylène : 15 %.

3° Une fraction 124-127° sous 16 $\frac{m}{m}$ qui constitue le nitrile cherché, que j'ai ainsi préparé avec un rendement de 40 %.

C'est un corps solide, fusible à 55°, et bouillant sans décomposition à 125° sous 16 $\frac{m}{m}$. Il est soluble dans la

(1) R. SCHOOL. *Ber. d. Chem. Gesells* [1] **36** (1903) 327.

(2) L. FRANCESCONI. *Gazz. Chim. ital.* **32** (1902) 491

plupart des dissolvants organiques ; en particulier sa solution benzénique le laisse déposer par évaporation en magnifiques cristaux. Il n'est pas saponifiable par les alcalis. J'ai obtenu l'acide correspondant lors de la purification de la solution étherée par l'extraction au carbonate de soude. Il cristallise dans l'alcool et se présente sous l'aspect de petits cristaux prismatiques, fusibles à 151°.

Le nitrile a été obtenu par Küster (1), selon la méthode de Sandmeyer, avec un rendement de 45 % ; tandis que R. Scholl (2) l'a obtenu au départ de l'aldoxime.

C. Influence de la nature des chaînes latérales

Poursuivant l'étude de la réaction, j'ai recherché si la nature des chaînes latérales était susceptible d'apporter des variations dans les rendements de l'opération. Malheureusement, cette étude est très limitée, la plupart des groupements fonctionnels réagissant eux-mêmes sur les magnésiens.

M. V. Grignard a déjà étudié l'influence d'un groupe méthoxylé en préparant le nitrile anisique avec un rendement de 60 % (3). J'ai continué l'étude de l'influence de ces groupements en préparant le nitrile gentisique qui possède deux groupes méthoxy dans sa molécule.

Action du chlorure de cyanogène sur la bromo-diméthyl-hydroquinone. Nitrile gentisique



Préparation du magnésien. — Le dérivé organo-métallique de la bromo-diméthyl-hydroquinone se prépare très bien en amorçant la réaction par le procédé suivant :

(1) KÜSTER. *Ann. Chem.* **278** (1894) 212.

(2) R. SCHOLL. *Ber. d. Chem. Gesells* [1] **36** (1903) 331.

(3) V. GRIGNARD. *C. R. Ac. Sc.* **152** (1911) 388.

On introduit dans le ballon un peu plus que la quantité théorique de magnésium et on fait réagir sur ce dernier un mélange de 20 centimètres cubes d'éther anhydre et de 1 centimètre cube environ de bromure d'éthyle. On attend que la réaction soit en pleine activité. A ce moment on rejette rapidement la solution et, sur le magnésium ainsi activé, on fait arriver un mélange à volumes égaux de bromo-diméthyl-hydroquinone et d'éther. La réaction se continue d'elle-même et, sans être très énergique, suffit néanmoins à maintenir l'éther en ébullition. La totalité du dérivé halogéné introduite, on chauffe pendant deux heures pour terminer la réaction.

Au bout de ce temps le magnésium a disparu; le dérivé magnésien formé se sépare alors en une couche huileuse grisâtre: cette insolubilité dans l'éther n'est du reste que relative et dépend des proportions des deux composés.

Réaction du magnésien sur Cl — CN. — Par l'intermédiaire d'un siphon et sous pression d'hydrogène, on fait arriver le magnésien ainsi préparé dans la solution de chlorure de cyanogène. Chaque goutte arrivant à la pointe du siphon, se trouvant au contact des vapeurs de Cl — CN s'attaque superficiellement et se recouvre d'une pellicule solide. L'ensemble finit par tomber dans la solution éthérée où la réaction se continue.

On laisse en contact 24 heures pour parachever la réaction en raison de l'état physique du magnésien; au bout de ce temps, on hydrolyse à la manière habituelle et on purifie la solution éthérée. On chasse ensuite l'éther au bain-marie. Le résidu cristallise de suite en un produit jaunâtre: on en obtient ainsi 30 grammes et, comme l'opération a été faite sur $1/5$ de molécule, les rendements atteignent 90 %.

Nitrile gentisique. — Ce produit est dissous dans l'alcool, d'où il cristallise par refroidissement en fines aiguilles fusibles à 82°. On l'obtient également très bien cristallisé en précipitant sa solution alcoolique par la ligroïne.

Il a déjà été obtenu par Kauffmann (1) par déshydratation de l'amide correspondante. Le dérivé que j'ai obtenu fond au point indiqué par son auteur, mais, tandis que ce dernier signale la fluorescence violette de ses solutions alcooliques et acétiques, je me suis trouvé en présence d'un produit ne présentant aucun de ces caractères, et les diverses solutions de ce nitrile sont incolores et sans aucune fluorescence.

Acide gentisique. — Je l'ai obtenu en saponifiant le nitrile par une solution alcoolique de potasse à 30 %. Le nitrile résiste assez bien à cet agent hydrolysant et ce n'est qu'au bout de 8 heures de chauffage que la réaction est totale.

On traite alors par l'eau, on épuise à l'éther afin d'éliminer le nitrile n'ayant pas été totalement saponifié. La solution aqueuse est concentrée, l'acide gentisique étant soluble dans l'eau, puis traitée par l'acide chlorhydrique dilué. Dans ces conditions l'acide se précipite.

On le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante. Par refroidissement il cristallise en magnifiques aiguilles blanches et soyeuses fusibles à 76°.

Cet acide a été obtenu par Tiemann et Muller (2) par oxydation de l'aldéhyde et par Kauffmann (3).

J'ai également constaté qu'aucune de ses solutions ne présente le caractère fluorescent que Kauffmann signale également pour ce dérivé.

Action du chlorure de cyanogène sur le bromo-méthyl-thymol-magnésium

La réaction précédente nous ayant montré que les groupements méthoxylés favorisaient la réaction, j'ai voulu rechercher si les résultats seraient identiques dans le

(1) KAUFFMANN. *Ann. Chem.* **344** (1906) 71.

(2) TIEMANN. *Ber. d. Chem. Gesells* [11] **14** (1881) 1993.

(3) KAUFFMANN. *Ann. Chem.* **340** (1905) 216.

cas où, à côté d'un groupe méthoxylé, se placeraient plusieurs autres chaînes latérales. Pour cela j'ai étudié l'action du chlorure de cyanogène sur le bromo-méthyl-thymol-magnésium.

Préparation du magnésien. — On le prépare aisément en suivant une technique identique au cas précédent. La réaction conduit à un magnésien soluble présentant l'aspect d'une solution légèrement verte.

Le nitrile et l'acide dérivés de ce bromo-méthyl-thymol étant inconnus, j'ai carbonaté le dérivé magnésien afin d'obtenir directement l'acide et de pouvoir le comparer à celui que l'on peut obtenir par saponification du nitrile.

Carbonatation du magnésien. — Dans la solution étherée de l'organomagnésien, on fait arriver un courant de gaz carbonique pur et sec. La solution du magnésien vire au brun, puis au rouge pour présenter finalement une magnifique coloration rouge groseille. Cette coloration disparaît lors de l'hydrolyse et la solution étherée de l'acide n'est que faiblement colorée. On extrait cette solution au carbonate de soude et on en précipite l'acide par l'acide chlorhydrique étendu, sous forme d'un corps grenu et cristallin.

Acide méthyl-2, méthoxy-4, isopropyl-5, benzoïque-1. — Ce produit est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, etc. Par refroidissement de sa solution alcoolique, il se présente sous la forme de magnifiques aiguilles blanches brillantes et soyeuses fusibles à 138-139°.

Analyse. — Subst. : 0,3168 ; CO_2 , 0,7935. H_2O , 0,2170. Trouvé : C, 68,85 ; H, 7,61. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}^3$: C, 69,2 ; H, 7,69.

Son sel de sodium donne, par double décomposition avec le sulfate de cuivre, un sel de cuivre soluble dans l'alcool bouillant. La solution alcoolique traitée par la ligroïne laisse déposer de gros cristaux qui se décomposent sans fondre vers 190°.

Ether éthylique. — 10 grammes de l'acide précédent sont dissous dans 100 grammes d'alcool absolu et on sature à 0° par un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec. Dès que la saturation est terminée, on chauffe au bain-marie pour chasser la plus grande partie de l'alcool. Le résidu lavé à l'eau est extrait à l'éther et la solution étherée traitée au carbonate de soude pour éliminer l'acide non étherifié. On évapore ensuite l'éther et on rectifie. La presque totalité du produit passe à 163-164° sous 13 $\frac{mm}{m}$ et constitue l'éther cherché qui est obtenu avec un rendement d'environ 80 %. C'est un corps liquide, incolore, possédant une odeur agréable.

Analyse. — Subst.: 0,3082; CO², 0,8060; H²O, 0,2382. Trouvé % : C, 71,30; H, 8,58. Calculé pour C¹⁴H²⁰O² : C, 71,18; H, 8,48.

Densité : D₄²⁵ = 1,032. Réfraction : n_D²⁵ = 1,517.

Réaction du chlorure de cyanogène sur le magnésien du méthyl-thymol. — L'opération est faite sur 1/3 de molécule soit 81 grammes de dérivé bromé. Le magnésien, arrivant dans la solution étherée de Cl—CN produit des pellicules blanches se déposant peu à peu.

Dès que la totalité du produit est introduit, on agite et on abandonne 12 heures en charge d'hydrogène. Le produit de la réaction se présente alors en deux couches.

1° Une couche inférieure huileuse, brune et très visqueuse.

2° Une couche supérieure étherée jaunâtre.

On hydrolyse le tout, on extrait à l'éther et l'on purifie à la manière habituelle. Après évaporation de l'éther au bain-marie le résidu est rectifié. On recueille successivement :

1° Une portion	95-105° sous 15 $\frac{mm}{m}$. . .	18 grammes.
2° Une portion	105-130°	5 —
3° Une portion	130-145°	10 —
4° Une portion	145-170°	30 —
Enfin un résidu visqueux.		

La première fraction repasse à 100° sous 16 $\frac{m}{m}$, c'est du méthyl-thymol provenant d'une réaction incomplète.

La portion 105-130° est une portion intermédiaire, tandis que la troisième (130-145) passe presque en entier à 130° sous 16 $\frac{m}{m}$. C'est en grande partie du dérivé bromé qui ne s'est pas transformé en magnésien, mais il contient aussi du dérivé chloré ainsi que j'ai pu le constater par une recherche qualitative.

En remarquant que les nitriles bouillent en général 20 à 30° plus haut que les dérivés bromés correspondants, j'ai été amené à supposer que le nitrile cherché correspondait à la fraction 145-170°. Rectifiée, cette portion passe à 158-160 et fournit un liquide épais.

Ce liquide abandonné plusieurs jours à lui-même s'est mis spontanément à cristalliser : C'est le nitrile cherché que l'on obtient avec un rendement de 55 %.

Ce nitrile, est un corps solide très soluble dans le chloroforme, l'alcool, l'éther, etc. Il est assez soluble dans la ligroïne et cette solution abandonne par évaporation lente de très gros cristaux. C'est alors une substance incolore, bien cristallisée et fondant à 69-70°.

Analyse I. — Subst. : 0,2880 ; CO², 0,7994 ; H²O, 0,2885. Trouvé % : C, 75,8 ; H, 8,04. Calculé pour C¹²H¹⁵ON : C, 76,1 ; H, 7,95.

Analyse II. — Subst. : 0,2112 ; N, 0,0160. Calculé : N % 7,40. Trouvé : N, 7,60.

Amide correspondante. — Par un chauffage de 6 heures au bain-marie, avec une solution de potasse alcoolique à 20 %, ce nitrile fixe une molécule d'eau et fournit l'amide correspondante.

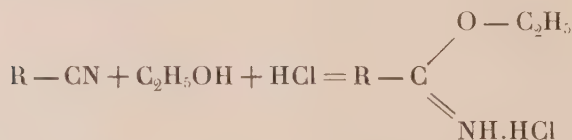
Cette amide que j'ai vainement essayé de préparer par l'action de l'eau oxygénée sur le nitrile en solution alcaline, selon la méthode préconisée par Br. Radziszewski (1), est un corps solide blanc fusible à 158-159°.

(1) B. RADZISZEWSKI. *Ber. d. Chem. Gesells* [1] **18** (1885) 335.

Ce produit est très peu soluble dans l'éther, surtout à froid, ainsi que dans la ligroïne, et beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

Analyse. — Trouvé % : C, 69,7 ; H, 8,05 ; N, 6,9. Calculé pour $C^{12}H^{17}O^1N$: C, 69,6 ; H, 8,2 ; N, 6,8.

Saponification du nitrile. — Afin de comparer le produit de saponification totale avec l'acide obtenu par carbonatation directe du magnésien, j'ai saponifié une portion du nitrile selon le procédé de Pinner. Pour cela le nitrile est dissous dans la quantité théorique d'alcool absolu en présence d'un peu d'éther anhydre. On sature alors par un courant de gaz chlorhydrique sec. La solution se prend en masse par suite de la formation du chlorhydrate de l'éther iminé.



On traite alors par l'eau et on saponifie, par une heure de chauffage avec une solution de potasse, l'éther éthylique formé.

J'ai obtenu finalement le même acide que celui préparé par carbonatation directe du magnésien et fusible à 138-139°.

Action du chlorure de cyanogène sur le bromo-acénaphène magnésium

Continuant l'étude de l'action du chlorure de cyanogène sur les organo-magnésiens, j'ai préparé le nitrile dérivé du 3-bromo acénaphène.

La préparation de ce dérivé nécessite l'emploi de magnésium en poudre. La quantité nécessaire est introduite dans le ballon à réaction avec 2 centimètres cubes de bromure d'éthyle, puis 20 centimètres cubes environ de mélange d'éther anhydre et du dérivé bromé. La réaction

est d'abord très vive, puis se calme dès que le bromure d'éthyle a réagi. On chauffe légèrement pour favoriser la réaction qui se continue alors normalement. Le magnésien, qui est soluble, communique à la solution une coloration brun-foncé, très intense.

Carbonatation du magnésien. — Acide acénaphène 3-carbonique. — Pour la même raison que dans le cas précédent, j'ai effectué la carbonatation directe du magnésien. Le gaz carbonique, pur et sec, passant dans la solution du magnésien, trouble la solution qui, peu à peu, se précipite. Finalement, le fond du ballon est tapissé d'une pâte très épaisse sur laquelle surnage la solution étherée.

On hydrolyse le tout par de la glace, on acidifie et on extrait à l'éther. Cette solution traitée au carbonate de soude fournit, avec un rendement d'environ 40 %, l'acide cherché.

Cet acide fond à 217°.

Il a déjà été obtenu par Gattermann (1), mais sa constitution était restée douteuse. Ce dernier le préparait au départ de l'amide obtenue par l'action du chlorure de carbamyle sur l'acénaphène. Et ce n'est qu'en raisonnant par analogie que l'auteur admettait que la réaction s'effectuait en para vis-à-vis d'un groupe CH_2 .

Or, partant du bromo-acénaphène dont la constitution est certaine, je suis retombé sur le même acide, ce qui établit définitivement sa formule.

Action du magnésien sur le chlorure de cyanogène. — Le magnésien arrivant dans la solution étherée produit des flocons blanc-jaunâtre qui se concrètent peu à peu. On laisse 12 heures en contact, en charge d'hydrogène. Au bout de ce temps la solution étherée est limpide, jaunâtre et le ballon est tapissé d'une pâte brune.

(1) GATTERMANN. *Ann. Chem.* **244** (1888) 58.

J'ai hydrolysé séparément la solution étherée et le précipité. L'hydrolyse de la solution étherée fournit, après les traitements habituels, un produit fusible à 75-76°. J'ai constaté que ce produit, qu'on aurait pu supposer être le nitrile, était amené, après deux ou trois cristallisations successives, à fondre à 95° et je l'ai identifié avec l'acénaphène.

Au contraire, l'hydrolyse du précipité, qui se fait du reste très lentement, fournit, après extraction à l'éther et purification, des cristaux fusibles à 105-108° et constituant le nitrile cherché.

Recristallisé une seconde fois dans l'alcool, il fond à 110-111°. Il est très soluble dans le chloroforme, moins dans l'alcool et presque insoluble dans la ligroïne.

Vis-à-vis des agents d'hydratation ce nitrile est très stable. La potasse alcoolique à 20 % ne le saponifie totalement qu'au bout de 30 heures; cette saponification conduit directement à l'acide de Gattermann, fusible à 217°, comme celui que j'ai obtenu par carbonatation directe du magnésien.

Analyse I. — Subst. : 0,2635; CO², 0,8371; H²O, 0,1157. Trouvé % : C, 86,7; H, 4,9. Calculé pour C¹³H⁹N : C, 87,1; H, 5,0.

Analyse II. — Subst. : 0,2031. N, 0,0152. Trouvé % : N, 7,5. Calculé : N, 7,8.

Cette réaction ne fournit pas le nitrile avec un rendement supérieur à 40 %. De plus, cette expérience montre que ce nitrile s'est trouvé en grande partie dans la portion provenant de l'hydrolyse du résidu solide. Or, d'après l'équation de réaction



il devrait exister à l'état libre et par suite, se trouver dans la solution étherée où il est soluble. La constatation répétée de ce fait m'a conduit à examiner à nouveau le mécanisme de la réaction. Je m'en occuperai plus loin.

Action du chlorure de cyanogène sur le bromo-cyclohexane magnésium

Devant l'absence de méthode pratique de synthèse des nitriles de la série cyclanique, j'ai cherché à étendre la réaction précédente à cette série et je me suis proposé de l'étudier sur les dérivés halogénés des cyclohexanes. J'ai essayé d'abord de préparer le nitrile de l'acide hexahydro-benzoïque.

Préparation du magnésien. — Le magnésien du bromocyclohexane se fait normalement après avoir préalablement amorcé la réaction avec quelques gouttes de bromure d'éthyle. On chauffe pendant une heure, vers la fin, pour terminer la réaction.

Le magnésium a alors totalement disparu et la solution étherée présente une teinte ardoisée.

Action du chlorure de cyanogène. — On fait arriver à la façon habituelle le magnésien dans la solution de chlorure de cyanogène. Mais à l'inverse des réactions précédentes il ne se produit qu'un léger trouble.

La réaction terminée, on abandonne pendant 4 heures, on hydrolyse et on extrait à l'éther.

La rectification du résidu, après évaporation de l'éther, fournit :

1° Une fraction au-dessous de 45° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$;

2° Une fraction 45-60° ;

3° Une fraction 60-90°.

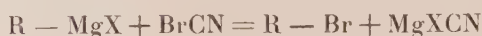
Les deux premières fractions rectifiées à nouveau passent à la pression ordinaire vers 141-144°.

Le produit a été identifié avec le chloro-cyclohexane. On en trouve environ 60 %.

Les autres fractions fournissent un peu de nitrile passant à 76-77° sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Ce liquide possède fortement l'odeur des nitriles de la série grasse, mais il se forme seulement avec un rendement de 5 % environ.

Ces résultats montrent que le chlorure de cyanogène se

comporte autrement qu'il ne le fait dans les séries grasse et aromatique. Ici la réaction est analogue à celles du bromure et de l'iodure de cyanogène qui donnent, comme l'a montré M. V. Grignard :



J'ai alors renoncé à l'emploi du chlorure de cyanogène pour préparer les dérivés de cette série et me suis adressé à la seconde méthode indiquée par M. V. Grignard, c'est-à-dire à l'emploi du cyanogène lui-même.

En résumé les recherches précédentes nous ont montré :

1° Que la position des chaînes latérales vis-à-vis de l'atome de brome influait sur la réaction et que la plus défavorable était la position ortho ;

2° Que le nombre croissant de ces chaînes abaissait les rendements ;

3° Qu'à l'inverse des groupements carbonés, les chaînes méthoxylées favorisaient la réaction ;

4° Que le dérivé magnésien ne réagissait pas sur le chlorure de cyanogène par une simple réaction de double décomposition ;

5° Enfin, que la méthode au chlorure de cyanogène ne paraît pas s'appliquer dans la série cyclanique.

Action du chlorure de cyanogène liquide sur les dérivés magnésiens ordinaires

Le chlorure de cyanogène liquide est dissous dans l'éther anhydre. Opérant sur 1/4 de molécule on fait très exactement la même opération qu'avec le chlorure gazeux, c'est-à-dire que l'on fait arriver lentement le bromo-benzène magnésium dans la solution étherée.

On observe les mêmes phénomènes, c'est-à-dire formation d'un corps insoluble. La réaction terminée on hydrolyse, on extrait à l'éther et on rectifie.

Cette réaction ne fournit aucune trace de carbylamine

d'une part et d'autre part elle fournit le benzonitrile avec un excellent rendement dépassant 80 %.

Nous donnerons dans le chapitre suivant l'interprétation de la réaction et de la formation du dérivé insoluble. Notons toutefois que dans cette réaction, nous trouvons également la présence d'une petite quantité de chlorobenzène.

Action du chlorure de cyanogène liquide sur les dérivés magnésiens cyclaniques

En présence des résultats observés précédemment lors de l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur le bromocyclohexane magnésium, action qui nous a conduit à la formation de dérivé chloré avec un rendement de 60 % et à 5 % seulement de nitrile, nous avons répété la même opération en faisant agir cette fois le bromocyclohexane magnésium sur le chlorure de cyanogène liquide en solution étherée.

Par comparaison avec la réaction au chlorure gazeux on observe la formation d'un précipité plus abondant.

Après hydrolyse, on extrait à l'éther.

On obtient :

1° Une portion de tête bouillant à 141-145° ;

2° Une portion bouillant entre 60 et 90° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

La première fraction est identifiée au chlorocyclohexane mais le rendement en ce produit ne dépasse pas 42 %.

La seconde portion correspond au nitrile. Le rendement par rapport au nitrile atteint ici 23 % au lieu des 5 % observés avec le chlorure gazeux.

Cette expérience nous montre donc qu'au rendement près, le chlorure liquide se comporte sensiblement de la même façon que le chlorure gazeux.



CHAPITRE III

ACTION DU CYANOGENÈ SUR LES DÉRIVÉS ORGANO-MAGNÉSIENS CYCLANIQUES

I. Action du cyanogène sur le bromo-cyclohexane magnésium. Nitrile hexahydrobenzoïque.

L'essai a été effectué sur 1/5 de molécule de dérivé bromé. Le magnésien arrive dans une solution étherée de cyanogène par l'intermédiaire d'un siphon et sous pression d'hydrogène.

Chaque goutte de magnésien réagit vivement en produisant des pellicules blanches qui se concrètent au fond du ballon.

On abandonne 12 heures dans une atmosphère d'hydrogène. Au bout de ce temps, on hydrolyse et on extrait à l'éther.

J'ai purifié à la manière habituelle et j'ai constaté ici l'absence d'acide hexahydrobenzoïque, lors de l'extraction au carbonate de soude, ce qui s'accorde avec notre hypothèse sur la provenance des acides dans les synthèses au chlorure de cyanogène. La solution étherée est évaporée et le résidu rectifié.

La presque totalité du produit passe entre 65-75° sous 12 $\frac{m}{m}$. En rectifiant une seconde fois, le point d'ébullition se fixe à 75-77° sous 16 $\frac{m}{m}$. C'est le nitrile de l'acide hexahydrobenzoïque. J'en ai obtenu ainsi 7 grammes, ce qui constitue un rendement d'environ 50 %.

Ce nitrile a été préparé pour la première fois par N. Demjanow (1) selon une méthode longue et délicate, au départ de l'acide, par l'intermédiaire du chlorure et de l'amide.

C'est un corps liquide, incolore, bouillant sans décomposition à 75-77° sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Il possède une odeur forte, très tenace, rappelant celle des nitriles de la série grasse.

Analyse I. — Subst. : 0,2002; CO^2 , 0,5221; H^2O , 0,0180. Trouvé % : C, 76,9; H, 10,0. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}_{12}\text{N}$: C, 77,1; H, 10,1.

Analyse II. — Subst. : 0,1800; N, 0,0227. Trouvé % : N, 12,6. Calculé : 12,8.

Les rendements de cette préparation rendant cette méthode pratique, surtout en l'absence de toute autre, j'ai préparé par ce moyen les nitriles des trois acides méthylhexahydrobenzoïques.

II. Action du cyanogène sur l'ortho-bromométhyl cyclohexane-magnésium.

Nitrile ortho-méthylhexahydrobenzoïque.

L'essai a été fait sur $\frac{1}{4}$ de molécule.

Le magnésien du dérivé halogéné se fait très bien, après amorçage préalable par quelques gouttes de bromure d'éthyle. On chauffe deux heures pour terminer la réaction. Le magnésien est soluble et présente une belle teinte ardoisée; comme précédemment, on le fait arriver dans la solution de cyanogène. Il se produit également des flocons blancs qui se transforment peu à peu en une huile brune. On abandonne 12 heures en charge d'hydrogène.

J'ai hydrolysé à part la solution étherée et la partie visqueuse.

La solution étherée fournit, après purification et rectification :

(1) N. DEMJANOW. C. Z. [I] 8 (1904) 1214.

1° Une fraction 75-105° sous 18 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ possédant l'odeur forte du nitrile hexahydrobenzoïque, soit 5 grammes ;

2° Une portion 105-135° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, soit 1 gramme.

La portion huileuse hydrolysée fournit après le même traitement :

1° Une fraction 75-85°, soit environ 8^{gr} 5 ;

2° Une fraction 110-130°.

On joint les fractionnements correspondants et on rectifie à nouveau.

On obtient ainsi, avec un rendement de 40 %, le nitrile cherché ; c'est un corps liquide, incolore, bouillant sans décomposition à 79-81° sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et possédant une odeur forte, très tenace et désagréable.

Analyse I. — Subst. : 0,2036 ; CO², 0,5790 ; H²O, 0,1948. Trouvé % : C, 77,7 ; H, 10,6. Calculé pour C⁸H¹⁰N : C, 78,0 ; H, 10,6.

Analyse II. — Subst. 0,2140 ; N, 0,0250. Trouvé : N %, 11,7. Calculé : 11,4.

Densité : D₄²⁵ = 0,920. Réfraction : n_D²⁵ = 1,452

C'est un produit très stable, vis-à-vis des agents hydrolysants : si l'on chauffe ce nitrile avec une solution de potasse alcoolique à 20 % la saponification se fait lentement, mais si l'on s'arrête au moment où l'on commence à percevoir l'odeur d'ammoniaque, il est malgré cela impossible d'obtenir l'amide intermédiaire. Pour obtenir la saponification totale, il faut chauffer avec la potasse alcoolique à 40 %.

Dans ces conditions, la saponification conduit à l'acide ortho-méthylhexahydrobenzoïque, déjà connu, qui est un corps liquide bouillant à 129-131° sous 12 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Amine correspondante : C⁸H¹⁰ (CH³)₁ (CH² — NH²)₂

Le nitrile précédent se laisse facilement hydrogéner par le sodium et l'alcool pour donner l'amine correspondante. Pour effectuer cette opération, 6 grammes du nitrile sont dissous dans 70 grammes environ d'alcool absolu, soit

12 à 13 fois son poids. Le mélange est placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On chauffe le mélange au bain-marie et, peu à peu, on laisse tomber dans la solution alcoolique du nitrile 20 grammes de sodium, soit quatre fois la quantité théorique.

L'attaque, très vive au début, se calme vers la fin. Il y a avantage à opérer l'hydrogénation aussi brutalement que possible. Dès que tout le sodium a réagi, on verse dans l'eau glacée (il importe que tout le sodium ait disparu pour éviter les accidents). On épuise alors à l'éther. Dans la solution étherée, on sépare la base à l'état de chlorhydrate par de l'acide chlorhydrique étendu.

La solution aqueuse est traitée par la soude et extraite de nouveau à l'éther. Cette solution est évaporée au bain-marie et le résidu rectifié. Le produit passe à 103-105° sous 80 $\frac{mm}{m}$.

Cette amine est un corps liquide, incolore, d'odeur fruitée agréable, rappelant celle de l'abricot.

Analyse. — Subst. : 0,2430. N : 23°02 à 19°. (P = 746,7 à 23°). Trouvé % : N, 10,7. Calculé pour C⁸H¹⁷N : N, 11,0.

Densité : D₄²⁵ = 0,873. Réfraction : n_D²⁵ = 1,460

III. Action du cyanogène sur le méta-bromo-méthylcyclohexane magnésium. Nitrile méta-méthylhexahydrobenzoïque.



Le magnésien se fait aisément et se présente également sous forme d'une solution de teinte ardoisée.

On le fait arriver dans le cyanogène auquel il se copule en produisant des flocons blancs. Au bout de 12 heures on hydrolyse d'une part la solution étherée qui est très peu colorée, et d'autre part la portion insoluble qui se présente sous l'aspect d'une matière visqueuse rouge-brune.

On extrait séparément à l'éther le produit des deux hydrolyses, on purifie ensuite ces solutions. La solution provenant de l'hydrolyse de la partie étherée donne à la rectification :

- 1° Une portion 60-80° sous 25 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$;
- 2° Une portion 80-100° sous 25 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$;
- 3° Un résidu résineux.

On répète ces opérations sur la solution venant de l'hydrolyse de la matière visqueuse. La presque totalité du produit passe à 80-100° sous 18 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Ces deux fractions 80-100° rectifiées passent à 86-87° sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et constituent le nitrile cherché.

On constate que les $\frac{2}{3}$ du nitrile proviennent comme précédemment de l'hydrolyse de la partie insoluble dans l'éther. De plus, les rendements sont d'environ 50 %, soit notablement meilleurs que pour le nitrile ortho.

Le nitrile méta-méthylhexahydrobenzoïque est un corps liquide, incolore, possédant l'odeur forte et suffocante de l'isomère ortho. Il bout sans décomposition à 86-87° sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse I. — Subst. : 0,1480 ; CO^2 . 0,4223, H^2O , 0,1448. Trouvé % : C, 77,7 ; H, 10,8. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{N}$: C, 78,0 ; H, 10,6.

Analyse II. — Subst. : 0,2371 ; N, 0,0265. Trouvé % : N, 11,2. Calculé : 11,4.

Densité : $D_4^{25} = 0,887$. Réfraction : $n_D^{25} = 1,449$

Ce nitrile est très stable vis-à-vis des agents d'hydratation. J'ai essayé en vain, comme pour le nitrile précédent, de l'hydrater par la méthode de Radziszewski afin d'obtenir l'amide correspondante.

Ce n'est qu'au bout de plusieurs jours de chauffage avec une solution de potasse alcoolique à 40 % que la saponification est totale : elle conduit directement à l'acide méta-méthylhexahydrobenzoïque liquide et bouillant à 135-137° sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Amine correspondante : $\text{C}^6\text{H}^{10}(\text{CH}^3)_1(\text{CH}^2\text{NH}^2)_3$

Cette amine se prépare au départ du nitrile par le mode opératoire précédent en hydrogénant par le sodium et l'alcool.

C'est un corps liquide, incolore, bouillant à 113-115° sous 80 $\frac{m}{m}$, son odeur est également agréable et analogue à celle de l'isomère ortho.

Analyse. — Trouvé : N, 10,9. Calculé pour $C^8H^{17}N$: N, 11,9.

Densité : $D_4^{25} = 0,863$. Réfraction : $n_D^{25} = 1,461$

**IV. Action du cyanogène sur
le para-bromo-méthylcyclohexane magnésium.
Nitrile para-méthyl-hexahydrobenzoïque.**



L'opération est conduite exactement comme dans les cas précédents. Le magnésien a même aspect et réagit en produisant les phénomènes habituels. Les produits de la réaction, après hydrolyse, sont extraits à l'éther et rectifiés. On obtient ainsi le nitrile avec un rendement de 40 %.

Le nitrile para-méthylhexahydrobenzoïque est un corps liquide, incolore, de même odeur que ses isomères ortho et méta. Il bout à 85-87° sous 18 $\frac{m}{m}$.

Analyse I. — Subst. : 0,2515 ; CO_2 , 0,7170 ; H^2O , 0,2340. Trouvé % : C, 77,7 ; H, 10,4. Calculé pour $C^8H^{13}N$: C, 78,0 ; H, 10,6.

Analyse II. — Subst. : 0,1903 ; N, 0,0222. Trouvé % : N, 11,7. Calculé : 11,4.

Densité : $D_4^{25} = 0,898$. Réfraction : $n_D^{25} = 1,448$

C'est également un produit très stable vis-à-vis des agents hydrolysants, et la saponification par la potasse alcoolique à 40 % conduit directement à l'acide para-méthylhexahydrobenzoïque fusible à 110-111°.

Amine correspondante : $C^6H^{10}(CH^3)_1(CH^1-CN)_4$

Même préparation que pour les isomères ortho et méta.
C'est également un liquide incolore, bouillant sans

décomposition à 114-116° sous 80 $\frac{m}{m}$. Elle possède une odeur analogue à celle de ses isomères.

Analyse. — N %. Calculé : 11,0. Trouvé : 10,85.

Densité : $D_4^{25} = 0,860$. Réfraction : $n_D^{25} = 1,460$

Remarque. — Si l'on compare le point d'ébullition des différents méthycyclohexanols, des dérivés bromés, des nitriles et des amines correspondants, on constate les mêmes relations entre leurs points d'ébullition.

C'est ainsi que les isomères méta et para ont sensiblement même point d'ébullition, tandis que les dérivés ortho ont des points d'ébullition inférieurs d'une dizaine de degrés. C'est ce que l'on constate sur le tableau ci-dessous.

	Isomère ortho	Isomère méta	Isomère para
Méthyl bromocyclohexanes.....	64-65	71	68
Nitriles.....	79-81	86-87	85-87
Amines.....	103-105	113-115	114-116



CHAPITRE IV

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RÉACTION

Les observations que j'ai fait au cours des recherches précédentes semblent montrer que lors de la réaction du magnésien sur les solutions de chlorure de cyanogène, le nitrile formé n'est pas mis en liberté puisqu'il ne se retrouve qu'en faible proportion dans la solution étherée. Par suite l'hypothèse primitive d'une simple réaction de double décomposition, selon la réaction :



ne semble pas conforme à la réalité.

J'ai tenu à m'assurer de ce fait en réalisant l'expérience suivante :

On fait réagir à la manière habituelle le bromo-benzène magnésium sur le chlorure de cyanogène gazeux (1/4 de molécule). La réaction terminée, on place le ballon dans un bain d'huile après l'avoir relié à un réfrigérant descendant.

On commence par chasser une grande partie de l'éther. Dès que la presque totalité de ce produit a distillé, on place à l'extrémité du réfrigérant un petit ballon de Wurtz et l'on fait progressivement le vide en élevant peu à peu la température. La masse se dessèche et jaunit. L'opération est continuée jusqu'à ce que la température atteigne 180-190°, le vide étant maintenu à 20 $\frac{m}{m}$. On voit au début distiller quelques gouttes de benzonitrile puis plus rien.

Le résidu après refroidissement se présente sous forme d'une masse cassante ; on la place alors dans un mortier et on la broie en présence d'éther anhydre afin de dissoudre, s'il y en a, le nitrile libre qui, retenu mécaniquement dans la masse spongieuse, n'aurait pas distillé.

On décante l'éther et on hydrolyse séparément les deux parties.

Or la presque totalité du nitrile est retrouvée dans la portion provenant de l'hydrolyse du résidu solide. Ce qui démontre bien que le nitrile n'existe pas à l'état libre, mais sous forme d'un complexe.

Avant d'essayer d'interpréter cette réaction, je crois utile de résumer les différentes remarques et observations déjà signalées ;

1° Les chlorures de cyanogène réagissant sur les dérivés magnésiens n'ont jamais fourni de carbylamine ;

2° Dans le cas des magnésiens ordinaires la réaction conduit au nitrile, avec formation d'une proportion plus ou moins grande du dérivé chloré correspondant ;

3° Dans le cas des magnésiens cyclaniques on observe au contraire une formation très importante du dérivé chloré et très peu de nitrile ;

4° Le dérivé chloré se forme directement à l'état libre ;

5° Le nitrile ne se fait pas à l'état libre mais par l'intermédiaire d'un complexe qui ne conduit au nitrile que par hydrolyse ;

6° Le bromure de cyanogène agissant sur les dérivés magnésiens ne fournit qu'une quantité infime de nitrile et donne presque exclusivement le dérivé bromé (1) ;

7° L'iodure de cyanogène fournit uniquement le dérivé iodé sans trace de nitrile (1).

Si l'on compare les points d'ébullition du chlorure de cyanogène gazeux (-15°) et du chlorure liquide ($+15^{\circ}$) on est assez tenté, étant donné l'écart entre ces deux points, d'attribuer à l'un des dérivés la formule carbyla-

(1) V. GRIGNARD, *C. R. Ac. Sc.* **152** (1911) 388.

mine et la formule nitrile à l'autre, bien que jusqu'ici, aucune réaction minérale n'ait permis de faire cette distinction.

Tous ces faits nous ont amené à envisager l'interprétation suivante :

L'iodure de cyanogène se comportant dans toutes ses réactions comme un dérivé de forme carbylamine, nous lui conservons cette constitution. La réaction de ce dérivé sur les composés magnésiens se faisant d'une façon simple, sans formation de complexe, doit dès lors s'effectuer selon le schéma :



Le bromure de cyanogène se comportant sensiblement de la même façon, doit également posséder la même constitution. Toutefois nous voyons ici apparaître à côté du dérivé bromé une petite quantité de nitrile.

Nous expliquerons plus loin l'origine de ce dérivé.

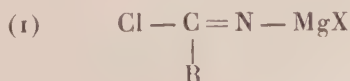
Quant aux chlorures de cyanogène ils conduisent d'une façon générale tout au moins, au nitrile correspondant, réaction s'effectuant par l'intermédiaire d'un complexe.

Etudions donc ce complexe :

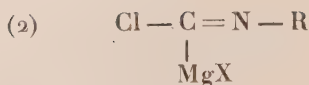
Les différentes formules de constitution qu'on peut envisager pour ce dernier peuvent se diviser en deux groupes, selon que l'on admet que dans la réaction, le chlorure de cyanogène réagisse sous la forme $Cl - C \equiv N$, ou sous la forme $Cl - N \equiv C$.

1° Cas où le chlorure aurait la constitution $Cl - C \equiv N$.

Puisqu'il y a un complexe, c'est que la réaction se fait sur la triple liaison. Le magnésien peut s'y fixer théoriquement de deux manières différentes et conduire aux deux complexes :



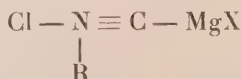
et



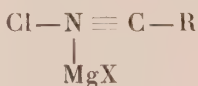
On voit de suite que la première formule est la seule acceptable, car dans le deuxième cas, on devrait obtenir spontanément ou par hydrolyse une carbylamine.

2° Cas où le chlorure aurait la constitution
 $\text{Cl} - \text{N} \equiv \text{C}$.

Plusieurs formules de constitution sont encore à envisager pour le complexe : 1°

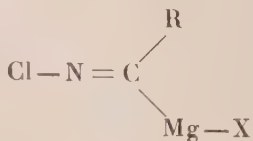


formule qui devrait également conduire à la carbylamine, et 2°

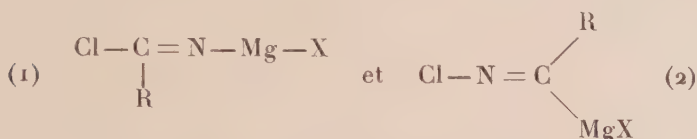


Cette seconde hypothèse paraît également peu vraisemblable, car un tel complexe serait probablement très instable et ne supporterait pas une élévation de température semblable à celle à laquelle il a été soumis sans se dédoubler en $\text{Mg} - \text{X} - \text{Cl}$ et nitrile; de plus, M. Grignard a remarqué qu'en général le radical R se fixe dans les réactions d'addition sur l'atome qui présente la plus grande valence, ce qui nous fait retomber sur la première formule. Mais le chlorure de cyanogène pourrait avoir une constitution analogue à celle que Nef admet pour les carbylamines, savoir $\text{Cl} - \text{N} = \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$

3° Dans ce cas le complexe aurait pour constitution

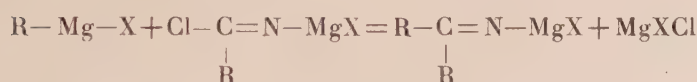


Cette formule est très acceptable et les deux hypothèses les plus vraisemblables de la constitution du complexe sont :

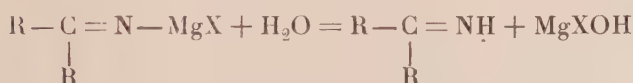


Or il est un moyen de distinguer entre ces deux formules de constitution : c'est l'action sur ces complexes d'une seconde molécule de dérivé magnésien.

Le premier complexe doit vraisemblablement réagir selon le schéma suivant :

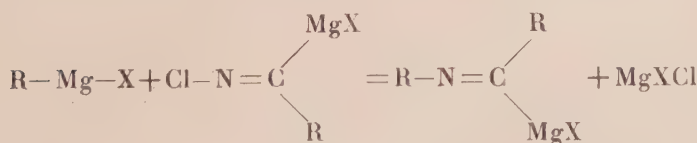


et ensuite

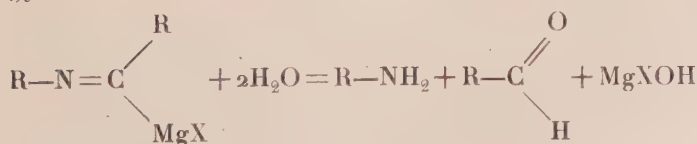


Cette imine s'hydrolysant à son tour conduit à une cétone.

Au contraire, le complexe (2) devrait donner une aminé et une aldéhyde selon le mécanisme



et



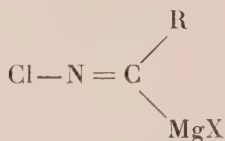
Expérience. — On fait tomber deux molécules de bromo-benzène-magnésium dans une molécule de chlorure de cyanogène en opérant à la manière habituelle.

L'introduction terminée, on chauffe au bain-marie pour chasser une partie de l'éther que l'on remplace par du toluène afin d'élever la température. La solution brunit; on chauffe ainsi trois heures au voisinage de 80°. Après refroidissement on hydrolyse par de l'eau légèrement acide.

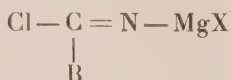
On sépare la portion toluénique de la portion aqueuse et on voit celle-ci, au bout d'un temps plus ou moins long, se recouvrir d'une huile qui se solidifie ensuite.

Or ce produit, essoré et recristallisé dans l'alcool, est identifié à de la benzophénone que l'on obtient ainsi un rendement de 80 %.

La formule de constitution



n'est donc plus acceptable et la seule vraisemblable est



elle correspond par le chlorure de cyanogène à la constitution



Donc, dans la plupart des cas, le chlorure de cyanogène, à l'inverse de l'iodure et du bromure, se comporterait comme ayant la constitution nitrile.

Mais nous avons vu qu'à côté du nitrile, on obtient toujours une petite quantité de dérivé halogéné, et que, dans le cas des magnésiens cyclaniques, on n'obtient presque uniquement que le dérivé halogéné.

Les deux chlorures de cyanogène liquide et gazeux nous ayant donné sensiblement les mêmes réactions, ceci nous a conduit à envisager finalement la conclusion générale suivante :

Etant donné que d'après les recherches de MM. Ch. Mauguin et Simon (1) il semble démontré que quel que soit le mode de préparation employé il n'y ait en réalité qu'une seule forme stable du chlorure de cyanogène, la forme liquide bouillant à $+ 12^{\circ}5$, nous n'envisagerons donc qu'un seul chlorure.

Celui-ci, tant par la façon dont il réagit avec les dérivés minéraux que par analogie avec les dérivés bromés et iodés, doit avoir également la constitution carbylamine.

Cette constitution explique la présence du dérivé chloré toujours trouvé dans nos réactions et les réactions du chlorure de cyanogène avec les dérivés magnésiens de la série cyclanique. C'est en somme la réaction normale.

Mais comme nous croyons avoir démontré que lorsqu'il y a formation de nitrile, le chlorure de cyanogène doit réagir sous la forme nitrile, il faut donc admettre que certains dérivés, tels les organo-magnésiens, sont susceptibles de tantomériser plus ou moins le chlorure de cyanogène en créant une sorte d'équilibre entre les deux formes nitriles et carbylamines, cet équilibre dépendant de la nature du magnésien, de la concentration, de la température, etc.

Avec les magnésiens à très fort pouvoir tantomérisant, on obtient le nitrile et peu de dérivé chloré (cas du bromo-benzène magnésium), avec d'autres magnésiens (cas du bromo-mésitylène magnésium) la tantomérisation est moins forte quoique restant encore considérable; enfin avec les magnésiens cyclaniques, la tantomérisation est très faible, ce qui conduit surtout au dérivé chloré avec peu de nitrile correspondant.

Cette action tantomérisante, considérable avec le chlorure de cyanogène, se produit encore faiblement avec le bromure de cyanogène, dont une petite partie est aussi tantomérisée sous la forme nitrile, ce qui explique la pré-

(1) Citation particulière.

sence du nitrile accompagnant toujours le dérivé bromé, dérivant de la forme carbylamine.

Quant à l'iodure de cyanogène, il semble beaucoup plus stable et les dérivés magnésiens n'ont sur lui aucune action de tantomérisation. Il réagit donc sous sa forme vraie, qui est la forme carbylamine, en donnant uniquement le dérivé iodé correspondant.



CHAPITRE V

SYNTHÈSE DE CÉTONES

J'ai montré, dans le chapitre précédent, que, si l'on fait réagir un excès de magnésien sur le chlorure de cyano-gène, on peut obtenir la cétone correspondante, et j'ai préparé la benzophénone par ce procédé avec un rendement d'environ 80 %.

Or, M. E. E. Blaise a signalé (1) que les dérivés organo-magnésiens réagissaient sur les nitriles, et que cette réaction constituait un mode de préparation de cétones. Au premier abord, on pourrait croire que notre réaction est la même, puisque la première phase conduit à un nitrile. Mais j'ai montré précédemment que le nitrile n'existait pas à l'état libre : ce n'est donc pas sur lui que réagit l'organo-magnésien, mais sur le complexe.

Et ce complexe semble avoir une aptitude réactionnelle beaucoup plus grande que le nitrile lui-même. J'ai mis ceci en évidence en préparant, par ce procédé, la 4-4' diméthylbenzophénone et la 2-2' diméthylbenzophénone.

En effet, M. Blaise (2) a signalé que les rendements en cétone étaient fortement abaissés par la présence des chaînes latérales, ainsi, du reste, que par leur position. C'est ainsi que le nitrile paratoluique ne se condense avec les organo-magnésiens pour donner la cétone correspondante qu'avec des rendements de 45 %. Et ces rendements

(1) E. E. BLAISE. *C. R. Ac. Sc.* **132** (1901) 40.

(2) E. E. BLAISE. *C. R. Ac. Sc.* **133** (1901) 1217.

tombent à 17 % lorsque la condensation se fait avec le nitrile ortho-toluique.

Les résultats qui suivent vont montrer que notre réaction est bien différente de celle de M. Blaise.

4-4' diméthylbenzophénone

On fait réagir 120 grammes de parabromo-toluène sur la quantité correspondante de magnésium. Ce magnésien est introduit, toujours par l'intermédiaire d'un siphon et d'une pression d'hydrogène, dans 12 grammes de chlorure de cyanogène gazeux en solution étherée. L'opération terminée, on ajoute du toluène et on distille la majeure partie de l'éther au réfrigérant descendant. Dès que la température atteint 80-90°, on chauffe trois à quatre heures au réfrigérant ascendant.

Après refroidissement, on verse le mélange sur l'eau glacée. L'hydrolyse est très calme, ce qui prouve que la plus grande partie du magnésien a réagi.

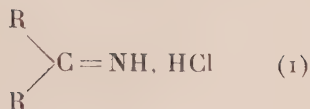
On acidifie ensuite par de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient un produit cristallin insoluble dans l'éther ; on essore rapidement pour l'isoler.

La solution étherée est purifiée et évaporée au bain-marie. Mais à la rectification on n'y retrouve que du toluène sans trace de cétone.

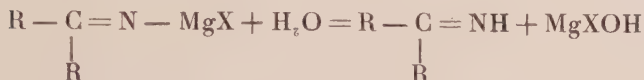
La solution aqueuse, au contraire, chauffée au bain-marie, abandonne une matière huileuse, qui se solidifie peu à peu. Ce produit fond vers 90° ; c'est la cétone chérchée, dont on obtient environ 16 grammes.

Le produit essoré après l'hydrolyse est dissous dans le chloroforme, où il est très soluble, et reprécipité de cette solution par l'éther.

Il cristallise alors en fines aiguilles incolores. Ces cristaux se décomposent sans fondre vers 180-190°. C'est un produit halogéné et vraisemblablement le chlorhydrate de l'imine répondant à la constitution



En effet, par hydrolyse avec de l'eau, à 70° environ, ce produit fixe une molécule d'eau pour donner la cétone. Ceci montre que si la première phase d'hydrolyse



se fait très facilement, la seconde phase est, au contraire, beaucoup plus difficile à réaliser. La 4-4' diméthyl-benzophénone est un corps parfaitement cristallisé que j'ai obtenu fusible à 94° au lieu de 92°, point indiqué par certains auteurs.

J'en ai obtenu à peu près 30 grammes, ce qui, par rapport au chlorure de cyanogène, constitue un rendement voisin de 80 %. Or, avec la méthode de M. Blaise, il n'aurait pas dû dépasser 46 %.

2-2' diméthylbenzophénone

La réaction est faite sur 100 grammes d'ortho-bromotoluène. Le magnésien réagit sur 10 grammes de chlorure de cyanogène. La réaction terminée, on ajoute du toluène et l'on chauffe pendant quatre heures environ, après avoir distillé une partie de l'éther et amené ainsi la température vers 80°. Au bout de ce temps on décompose par l'eau. Cette hydrolyse, très calme, indique que le magnésien a réagi en presque totalité. On extrait à l'éther, mais, là encore, la solution étherée ne fournit pas de cétone.

Par contre, la solution aqueuse, chauffée au bain-marie, abandonne peu à peu des gouttes d'une huile brune qui se

(1) La possibilité d'isoler ainsi les chlorhydrates d'imines était signalée ici pour la première fois. Peu de temps après, MM. MOUREU et MIGNONAC les obtenaient également. (C. R. Ac. Sc. Juin 1913).

rassemblent au fond du ballon et finissent par s'y solidifier. C'est la cétone cherchée. J'en ai trouvé ainsi 25 gr., ce qui, au départ du chlorure de cyanogène, constitue un rendement de 70 %.

Or, je me suis placé dans le cas le plus défavorable de la méthode de Blaise, où les rendements sont seulement de 17 %. Notre méthode est donc bien différente et bien plus avantageuse, tout au moins dans certains cas.

Propriétés de la 2-2' diméthylbenzophénone.

— Le produit brut est dissous dans l'alcool où il est assez soluble et décoloré au noir animal. Par refroidissement, la solution alcoolique abandonne de superbes cristaux. C'est alors un corps incolore fondant à 70°. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques, sauf la ligroïne.

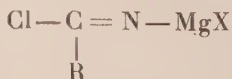
Analyse. — Subst. : 0,2002 ; CO², 0,6270 ; H²O, 0,1188. Trouvé % : C, 85,5 ; H, 6,6. Calculé pour C¹⁶H¹⁴O : C, 85,7 ; H, 6,7.

α - α' Dinaphtyl-cétone

J'ai également préparé l' α - α' dinaphtyl-cétone en suivant le mode opératoire précédent. L'hydrolyse du sel de l'imine est encore ici plus lente à réaliser et ne semble totale que par un chauffage d'une heure environ vers 100°.

L' α - α' dinaphtyl-cétone, que j'obtiens avec un rendement d'environ 55 %, est un corps solide, incolore, fusible à 101°. Elle a déjà été préparée par Schmidlin et Massini (1), puis par Hugo Bauer (2), par l'action de l' α -bromo naphthylmagnésium sur le chlorure de l'acide α -naphthoïque.

L'action des organo-magnésiens sur les complexes de forme générale



(1) MASSINI. *Ber. d. Chem. Gesells* [1] **42** (1909) 2388.

(2) H. BAUER. *Ber. d. Chem. Gesells* (1) **42** (1909) 2589.

constitue donc bien un mode de synthèse pratique de cétones aromatiques. J'ai voulu me rendre compte s'il était possible d'obtenir également, par ce procédé, des cétones dissymétriques de forme générale $R-CO-R'$ et c'est dans ce but que j'ai réalisé la synthèse des cétones suivantes :

2-4 Diméthyl-benzophénone



J'ai réalisé la synthèse de ces cétones dissymétriques en opérant de la manière suivante :

On prépare préalablement la solution étherée de chlorure de cyanogène en pesant ce dernier aussi exactement que possible. Dans le cas présent, j'ai opéré sur 1/8 de molécule, soit environ 8 grammes de chlorure de cyanogène.

D'autre part, on prépare la quantité correspondante, soit 1/8 de molécule, de bromo-benzène-magnésium et l'on fait arriver ce dernier dans la solution étherée maintenue à 0°. La réaction terminée, on distille une partie de l'éther, ce qui entraîne l'excès de chlorure de cyanogène, on laisse refroidir sous pression d'hydrogène et on fait arriver dans le ballon le méta-bromo-toluène-magnésium en léger excès, soit 1/6 de molécule. On ajoute ensuite du toluène et on chauffe au bain d'huile, en maintenant deux heures vers 70-80°.

Au bout de ce temps on hydrolyse par l'eau acidulée, et on extrait rapidement à l'éther. De cette façon on s'arrête encore à la première phase de l'hydrolyse, et le sel de l'imine reste en solution aqueuse, pour s'hydrolyser ensuite et donner la cétone qui vient se rassembler au fond du ballon sous forme de gouttes huileuses.

On extrait alors à l'éther, on purifie, on distille, et l'on rectifie le résidu.

La cétone passe à 185-190° sous 15 $\frac{m}{m}$. Les rendements sont d'environ 55 %.

Cette cétone est un corps liquide, déjà préparé par Sollscher (1), par l'action du chlorure d'acide benzoïque sur le méta-xylol en présence du chlorure d'aluminium.

Analyse. — Subst. : 0,2310; CO^2 , 0,7298; H^2O , 0,1372. Trouvé % : C, 86,0; H, 6,6. Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{O}$: C, 85,7; H, 6,7.

α Naphthyl-phényl-cétone

En suivant le mode opératoire précédent, j'ai également préparé cette cétone avec un rendement à peu près identique, soit 55 %.

C'est un corps solide, cristallisé, fondant à 75°, soit au point indiqué par ses différents auteurs.

Acétophénone



Nous avons également réalisé par ce procédé la synthèse de cétones mixtes semi-aromatiques.

C'est ainsi que l'acétophénone a été préparée en faisant agir dans une première phase le bromo-benzène-magnésium sur la quantité correspondante de chlorure de cyanogène et en faisant agir ensuite le bromure de méthyl-magnésium sur le complexe formé.

On obtient l'acétophénone bouillant à 202-203° avec un rendement de 62 %.

Phénylacétone



Même méthode de préparation que la précédente, c'est-à-dire en faisant agir le bromure d'éthyl-magnésium sur

(1) SOLLSCHER, *Ber. d. Chem. Gesells* [II] **15** (1882) 1682,

le complexe résultant de l'action du chlorure de cyano-gène sur le bromo-benzène-magnésium.

La phénylacétone obtenue bout à 210-212°. Rendement 60 %.

α **Acétonaphtone**



Obtenue avec un rendement de 55 % par un mode de préparation analogue.

L' α acétonaphtone obtenue a un point de fusion de 36°.

—

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons d'exposer dans cette première partie de notre travail peuvent être résumées de la manière suivante :

1° Nous avons constaté, en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur les trois bromo-toluènes-magnésium, que, de toutes les positions, l'ortho est la moins favorable.

De plus, en comparant les rendement de la préparation du benzonitrile, du nitrile para-toluique, du diméthyl-1-3 benzonitrile-4 et du triméthyl-1-3-5 benzonitrile, on voit que le nombre croissant des chaînes latérales abaisse les rendements.

Mais ce qui est vrai dans le cas des chaînes carbonées ne l'est plus dans le cas des groupements méthoxylés où, au contraire, l'augmentation des chaînes semble favoriser la réaction, ce que l'on constate en comparant les rendements de la préparation du nitrile anisique et du nitrile gentisique.

2° Nous avons reconnu ensuite que les magnésiens cyclaniques ne réagissaient pas sur le chlorure de cyanogène à la manière habituelle, mais que, par contre, le cyanogène fournissait les nitriles cyclaniques dans des conditions d'autant plus acceptables que ce moyen de synthèse constitue la seule méthode générale de préparation de ces dérivés.

Par ce procédé nous avons préparé le nitrile de l'acide hexahydrobenzoïque et les trois nitriles des acides méthyl-hexahydrobenzoïque.

3° Nous avons ensuite établi le mécanisme de ces réactions et montré que les nitriles prennent naissance, non par une réaction de double décomposition, mais par la fixation du dérivé magnésien sur la triple liaison du

chlorure de cyanogène plus ou moins tantomérisé sous la forme nitrile.

4° L'étude théorique de la réaction nous a permis de constater que le complexe résultant de la fixation de l'organo-magnésien sur le chlorure de cyanogène possédait vis-à-vis des organo-magnésiens une aptitude réactionnelle plus grande que les nitriles eux-mêmes et que cette réaction pouvait dans certains cas constituer un mode pratique de synthèse des cétones.



DEUXIÈME PARTIE

INTRODUCTION

On sait, d'après les travaux de Duffy, d'Henriques, de Kossel, et en particulier de Kreemann (1), que certains éthers-sels, traités par les alcalis, en milieu alcoolique donnent naissance à des éthers éthyliques.

Kreemann avait même signalé que les groupes acétylés de l'acétate d'amyle et de la diacétine du glycool sont éliminés par l'alcool en présence de soude.

M. A. Béhal (2) avait également observé des faits analogues et constaté que bon nombre d'acétates et de formiates fournissaient dans les mêmes conditions des proportions souvent considérables d'acétate ou de formiate d'éthyle.

Enfin, A. Haller (3), dans ses travaux sur l'alcoolyse, avait montré que les corps gras en présence d'alcool et en milieu faiblement acide sont susceptibles d'être décomposés avec formation de glycérine et d'éthers éthyliques des acides gras correspondants.

Collaborateur de M. le Professeur BÉHAL au moment des observations précédentes, nous avons, sur son conseil, repris l'étude de ces réactions en cherchant à les généraliser, tout en étudiant l'influence relative des nombreux facteurs susceptibles d'agir sur les rendements.

D'autre part, nous nous sommes également proposé au

(1) KREEMANN. *Monatsh.* **26** (1905) 783.

(2) A. BÉHAL. *Bull. Soc. Chim.* **45** (1913) 567.

(3) A. HALLER. *C. R. Ac. Sc.* **2** (1906) 659.

cours du présent travail de donner de ces phénomènes une interprétation conforme aux différents résultats observés.

Ce travail est divisé en plusieurs chapitres.

Le premier est réservé à la préparation de quelques matières premières.

Le second est subdivisé en deux paragraphes : le premier relatif aux réactions se produisant entre l'alcool éthylique et plusieurs éthers dérivés d'un même alcool ; le second relatif aux réactions se produisant entre l'alcool éthylique et plusieurs éthers-sels dérivés d'un même acide.

Le chapitre trois est consacré à l'étude des réactions entre un même éther-sel et différents alcools.

Le chapitre quatre est consacré à l'étude de l'influence des différents facteurs susceptibles de modifier les rendements. Il est lui-même subdivisé en plusieurs paragraphes dans lesquels nous avons étudié successivement l'influence de la nature de l'alcali ; l'influence du degré de la fonction alcool de l'éther-sel ; l'influence de la proportion d'alcali, de la durée de chauffage, de la température, etc.

Enfin le chapitre cinq est consacré à l'étude de la réaction en milieu neutre, aux variations du PH au cours de la réaction et enfin à une interprétation du mécanisme de la réaction d'après les observations faites.

Ce travail, commencé au laboratoire de M. le Professeur BÉHAL, à l'École Supérieure de pharmacie de Paris, a été continué à la Faculté des sciences de Dijon.

Qu'il me soit permis de remercier ici, M. le Professeur BÉHAL des bienveillants conseils qu'il m'a toujours prodigués.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE QUELQUES MATIÈRES PREMIÈRES

Formiate de benzyle

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place au bain-marie :

Alcool benzylique	85 grammes
Acide formique.....	43 —
Chlorure de calcium	29 —

On chauffe à reflux pendant cinq heures. On décante, puis on lave successivement au carbonate de soude ajouté avec précaution jusqu'à élimination presque totale de l'acidité puis à l'eau bicarbonatée jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de soude et on distille dans le vide.

On obtient avec un rendement de 87 % le formiate de benzyle bouillant à 89-91° sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}.$

Remarque sur la détermination de l'indice de saponification. — Toutes les fois où dans des essais semblables, nous avons cherché à déterminer la pureté d'un éther-sel d'après la valeur de son indice de saponification, en opérant à la manière habituelle, c'est-à-dire en chauffant au réfrigérant ascendant un poids donné de l'éther-sel avec une quantité connue et en excès de potasse alcoolique, et titrant ensuite la potasse restante, nous n'avons jamais pu trouver un indice de saponification correspondant à un produit pur.

Au lieu de 100 % correspondant à un produit pur, nous n'avons jamais obtenu que 95-96-97 %. Mais il est facile

d'observer à l'extrémité supérieure du réfrigérant ascendant une odeur très nette d'acétate d'éthyle.

Cette remarque qui peut être considérée comme à l'origine même du présent travail, serait l'explication des indices de saponification trouvés toujours inférieurs à 100 % même avec des produits purs.

En effet, une petite partie de l'éther éthylique formé, beaucoup plus volatil échappe de ce fait à la saponification.

Aussi, à partir de cette observation, avons-nous toujours contrôlé la pureté des éthers sels préparés en opérant la saponification non plus par la technique habituelle, mais en opérant la saponification en vase clos.

Dans ces conditions, le même éther (formiate de benzyle) qui à l'essai habituel indiquait un degré de pureté de 95,5 % a donné en vase clos un indice correspondant à 99,8 %.

Butyrate de benzyle

On opère sensiblement comme dans le cas précédent en chauffant six heures à reflux au bain-marie un mélange de :

Alcool benzylique	85 grammes
Acide butyrique	120 —
Chlorure de calcium	29 —

On obtient avec un rendement de 82 % le butyrate de benzyle avec un indice de saponification en vase clos égal à 99,6 %.

Benzoate de benzyle

Comme dans le cas précédent l'éthérification est obtenue en présence du chlorure de calcium en chauffant au bain d'huile au réfrigérant ascendant un mélange d'acide benzoïque en présence d'un excès d'alcool benzylique.

Le rendement par rapport à l'acide mis en jeu atteint 76 %. Indice de saponification en vase clos 99,4 %.

Acétate de cinnamyle

Dans un grand ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit :

Alcool cinnamique.....	67 grammes
Anhydride acétique.....	60 —
Acétate de potasse fondu.....	5 —

La réaction s'amorce d'elle-même et on doit même la modérer au début en refroidissant.

On obtient finalement l'acétate de cinnamyle avec un rendement de 82 %. Indice de saponification 99,5 %.

Cinnamate de benzyle

On chauffe six heures au réfrigérant ascendant un mélange de :

Acide cinnamique ..	74 grammes
Alcool benzylique ..	80 —
Acide sulfurique ..	2 —

Rendement par rapport à l'acide cinnamique : 90 %.

Acétate de phényl-éthyle

Dans un petit ballon on introduit 61 grammes d'alcool phényl-éthylque, un excès d'acide acétique et environ dix gouttes d'acide sulfurique. On chauffe au réfrigérant ascendant de façon à éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

On obtient finalement dans ces conditions 79 grammes d'acétate de phényl-éthyle soit avec un rendement de 96,1 %.

Salicylate d'iso-amyle (méthyl 2 butanol 4)

Avec le même dispositif que dans la préparation précédente on chauffe un mélange de :

Acide salicylique.....	69 grammes
Alcool amylique.....	80 —
Acide sulfurique.....	2 —

Le rendement atteint 97,3 %.

Acétate de géranyle

Même préparation que pour l'acétate de phényl-éthyle, c'est-à-dire éthérifiant le géraniol par un excès d'acide acétique et en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation.

L'acétate de géranyle obtenu bout à 119-120° sous 10 $\frac{m}{m}$.

Rendement : 89 %.

Indice de saponification en vase clos 99,2 %.

Acétate d'hydrogéranyle

Nous avons commencé à préparer l'hydrogéraniol par hydrogénation du géraniol. L'hydrogénation a été faite à froid sous une pression de 15 kilos d'hydrogène en présence de nickel réduit.

150 grammes de géraniol sont placés dans un autoclave avec 50 grammes de nickel réduit à moins de 300°. L'autoclave chargé à 15 kilos de pression par de l'hydrogène est placé sur une forte machine à agiter. L'absorption de l'hydrogène est très rapide en même temps que se produit un léger échauffement. Au bout de 30 minutes la pression tombe à 0. On recharge à nouveau et on continue l'opération. La pression tombe à nouveau à 0. On recharge encore une troisième fois. Cette fois la pression se maintient finalement à 4 kilos.

L'opération est terminée. Il suffit de décanner, de filtrer et de rectifier.

On obtient 142 grammes d'hydrogéraniol (diméthyl 2-6 octanol) bouillant à 212° et quelques gouttes seulement d'un liquide bouillant de 215 à 230° formé par du géraniol incomplètement hydrogéné.

Rendement de l'hydrogénation : 92 %.

L'hydrogéraniol obtenu, entièrement saturé (ne fixe pas le brome) est alors éthérifié exactement comme nous avons opéré pour l'acétate de phényl-éthyle et l'acétate de géranyle, c'est-à-dire éthérifié par l'acide acétique en présence d'acide sulfurique et en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation.

On obtient à 104-106° sous 10 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ l'acétate d'hydrogéranyle cherché.

Indice de saponification en vase clos : 99,2 %.

Acétate d'hydrolinalyle

Nous avons au préalable préparé l'hydrolinalol en opérant exactement comme pour l'hydrogéraniol, c'est-à-dire en hydrogénant le linalol sous pression et en présence de nickel réduit.

On obtient finalement avec un excellent rendement l'hydrolinalol ou diméthyl 2-6 octanol 6 bouillant à 194-195°.

Dans un ballon à tubulure latérale, chauffé au bain d'huile vers 120°, on place 110 grammes d'anhydride acétique et on chauffe intérieurement au voisinage de 110°. On fait alors couler peu à peu 80 grammes d'hydrolinalol préparé ci-dessus. La température s'élève peu à peu jusqu'à atteindre 120°.

On laisse refroidir, on étend d'eau, on décante, on lave la couche insoluble à l'eau, puis à l'eau alcaline et enfin à l'eau. On sèche et on rectifie.

L'acétate d'hydrolinalyle bout à 92-94° sous 11 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Le rendement assez faible ne dépasse pas 58 % de l'hydrolinalol mis en jeu.

L'indice de saponification en vase clos de l'acétate ainsi obtenu est de 98,8 %.



CHAPITRE II

RÉACTION SE PRODUISANT ENTRE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE ET DIFFÉRENTS ÉTHERS-SELS

Nous nous sommes proposé tout d'abord de rechercher si les réactions semblables, signalées par Kreemann étaient susceptibles de généralisation.

Pour cela, opérant toujours dans des conditions expérimentales aussi semblables que possible afin d'éliminer pour l'instant les différents facteurs susceptibles d'intervenir dans la réaction, nous avons commencé par étudier l'action de l'alcool éthylique sur différents éthers-sels en milieu de même alcalinité.

Ce chapitre est divisé en deux paragraphes :

Dans le premier, nous avons comparé différents éthers dérivés d'un même alcool.

Dans le second, différents éthers dérivés d'un même acide.

§ 1. Ethers dérivés d'un même alcool

Nos différents essais ont porté sur le formiate de benzyle, l'acétate de benzyle, le butyrate de benzyle, le benzoate de benzyle et le salicylate de benzyle.

1° Réaction du formiate de benzyle

Dans un petit récipient en pyrex pouvant être hermétiquement clos, nous avons placé 200 centimètres cubes

d'alcool absolu, 13^{gr}6 de formiate de benzyle soit $\frac{1}{10}$ de molécule et 2 centimètres cubes d'une solution normale de potasse alcoolique, c'est-à-dire une proportion d'alcali représentant $\frac{1}{50}$ de la quantité théoriquement nécessaire à la saponification.

Le récipient est plongé dans l'eau bouillante d'un bain-marie et y est maintenu exactement trois heures. Au bout de ce temps, on le retire et on le refroidit rapidement.

A l'ouverture du récipient on constate l'absolue neutralité du mélange qui est alors introduit dans un petit ballon de rectification et distillé lentement à pression normale.

On obtient ainsi :

1^o Une fraction de tête bouillant de 45 à 78° ;

2^o Une portion 78-80° ;

3^o Un résidu.

La portion de tête possède l'odeur très nette de formiate d'éthyle. Elle est placée avec 100 centimètres cubes de potasse alcoolique normale dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On porte à l'ébullition et au bout d'une heure on titre l'alcali restant au moyen d'acide sulfurique normal. On trouve ainsi :

Acide sulfurique N utilisé : 60^{cc}7 correspondant à 3^{gr}4 de potasse en excès.

La saponification de l'éther-sel formé a donc absorbé :

$$5,6 - 3,4 = 2^{\text{gr}}2 \text{ de potasse}$$

ce qui correspond à une proportion de formiate d'éthyle égale à 39,4 % du formiate de benzyle mis en œuvre.

2^o Réaction des autres éthers

Nous avons ensuite traité dans les mêmes conditions, c'est-à-dire $\frac{1}{10}$ de molécule d'éther-sel, 200 centimètres cubes d'alcool et 2 centimètres cubes de potasse alcoolique normale les éthers-sels suivants : acétate de benzyle, butyrate de benzyle, benzoate de benzyle et salicylate de benzyle.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

ÉTHERS	RENDEMENTS
Formiate de benzyle	39,4
Acétate —	41,8
Butyrate —	38,9
Benzoate —	40,3
Salicylate —	39,4

On voit donc que, dans ces cinq expériences portant sur différents éthers-sels dérivés d'un même alcool, la proportion d'éther-sel transformé en éther éthylique dans les conditions de l'expérience a été respectivement de

39,4 % 41,8 % 38,9 % 40,3 % 39,4 %

On peut donc considérer ces rendements comme identiques et conclure que les éthers-sels dérivés d'un même alcool subissent de la part de l'alcool éthylique en milieu faiblement alcalin des transformations identiques.

Nous allons voir dans le 2^e paragraphe qu'il n'en est plus de même avec les éthers sels dérivés d'un même acide.

§ 2. Ethers dérivés d'un même acide

Les essais qui suivent portent sur différents acétates tous dérivés d'alcools primaires. Cette étude porte donc sur l'acétate de benzyle, l'acétate d'isoamyle, l'acétate d'isohexyle, l'acétate de cinnamyle, l'acétate de phényl-éthyle et l'acétate de géranyle.

Tous ces essais ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales : même concentration, même température, même durée de chauffage, etc.

1° Réaction de l'acétate d'isoamyle

Dans le même récipient en pyrex utilisé pour les expériences précédentes on place 13 grammes ($\frac{1}{10}$ de molécule) d'acétate d'amyle, 200 grammes d'alcool et 2 grammes de potasse alcoolique normale.

Le récipient est maintenu exactement pendant 2 heures dans le bain-marie bouillant.

On rectifie ensuite et on titre l'acétate d'éthyle formé dans les portions de tête.

Potasse alcoolique à 240 grammes par litre utilisée pour la saponification : 10 centimètres cubes.

SO⁴H² normal utilisé pour le titrage de l'excès de potasse : 13^{cc} 9.

Potasse employée à la saponification de l'acétate d'éthyle : 1^{er} 62.

Rendement : 29,0 %.

2° Réactions des autres acétates

Exactement dans les mêmes conditions de température et de concentration, les différents acétates utilisés ont donné les résultats suivants :

ÉTHERS	RENDEMENTS
Acétate d'isoamyle (méthyl 2-butanol 4)	29,0
— d'isohexyle (méthyl 4-pentanol 1)	38,0
— de benzyle	41,0
— de phényl-éthyle	44,2
— de cinnamyle	48,9
— de géranyle	53,0

Remarque. — On voit donc, qu'à l'inverse du cas où les éthers employés dérivent d'un même alcool, les rendements ne sont plus identiques, mais augmentent au fur et

à mesure que le poids moléculaire de l'alcool donnant naissance à l'éther-sel augmente lui-même.

C'est ainsi que les rendements ont été respectivement de : 29-38-41-44-49-53 % pour des éthers-sels dont les poids moléculaires d'alcools sont respectivement de : 102-108-122-134-154.

On peut donc dire que, dans le cas d'acétates de différents alcools, la réaction est d'autant plus importante que le poids moléculaire de l'alcool est plus élevé. La variation du pourcentage, sans être absolument proportionnelle à la variation du poids moléculaire de l'alcool, est néanmoins nettement du même ordre.

Afin de nous assurer si cette réaction n'était pas spéciale aux acétates, nous avons voulu l'étudier sur un éther-sel dérivé d'un autre acide.

On verra par les résultats qui suivent que la réaction semble générale et que, là encore, le poids moléculaire de l'alcool intervient.

1^o Réaction du salicylate d'isoamyle

$\frac{1}{10}$ de molécule de salicylate d'amyle, 200 centimètres cubes d'alcool absolu et 2 centimètres cubes de potasse alcoolique normale sont chauffés deux heures au bain-marie.

A l'ouverture du récipient, forte odeur de salicylate d'éthyle. On rectifie et on titre à la façon habituelle le salicylate d'éthyle dans la portion moyenne du fractionnement.

Rendement : 28 %.

2^o Réaction du salicylate de benzyle

22^{gr}8 de salicylate de benzyle sont traités exactement dans les mêmes conditions. Et on titre le salicylate d'éthyle à la façon habituelle.

Rendement : 40 %.

On voit donc que, là encore, le poids moléculaire de l'alcool combiné à l'acide intervient dans la réaction, et que, plus il est élevé, plus le rendement est lui-même élevé.

En résumé, ce chapitre nous montre la généralisation des réactions entre l'alcool éthylique et différents éthers-sels. Il nous montre la non-influence de la nature de l'acide de l'éther-sel, mais par contre l'influence très nette de la nature de l'alcool, ou mieux du poids moléculaire de cet alcool.

CHAPITRE III

RÉACTIONS ENTRE UN MÊME ÉTHER-SEL ET DIFFÉRENTS ALCOOLS

Nous nous sommes proposé, au cours de ce chapitre, de rechercher si les réactions précédentes n'étaient pas dues à une propriété spéciale de l'alcool éthylique, et si d'autres alcools possédaient les mêmes propriétés. Dans ce but et toujours pour ne faire varier qu'un seul facteur à la fois, nous avons fait agir différents alcools sur un même éther, l'acétate de géranyle dans le cas particulier.

Les résultats qui suivent montrent que la réaction se produit avec d'autres alcools que l'alcool éthylique et que les rendements sont différents selon la nature de l'alcool mis en œuvre.

Action de différents alcools sur l'acétate de géranyle

Pour cette série d'essais nous avons choisi l'acétate dérivé de l'alcool à poids moléculaire le plus élevé.

Dans chacun des essais nous avons opéré sur 19^{gr}6 d'acétate de géranyle, soit $\frac{1}{10}$ de molécule, 150 centimètres cubes d'alcool et la valeur de 0^{gr}112 de potasse, ce qui correspond à 2 centimètres cubes d'une solution normale; cette potasse étant introduite sous forme de solution à titre connu dans l'alcool correspondant à chaque essai.

Chaque essai est maintenu 3 heures au bain-marie bouillant. L'opération terminée, on distille et on sopo-

nifie, par un excès de potasse, l'éther-sel formé dans la réaction.

Les résultats trouvés ont été les suivants :

ALCOOLS	RENDEMENTS
Alcool méthylique	56,0
— éthylique	52,0
— isopropylique (propanol 2)	43,0
— isoamylique (méthyl 2-butanol 4)	36,0
— isohexylique (méthyl 4-pentanol 1)	21,0
— benzylique	14,0

Il apparaît donc d'après les expériences ci-dessus que les réactions entre alcools et éthers-sels en milieu faiblement alcalin semblent être générales et que l'alcool éthylique ne jouit pas d'une propriété exceptionnelle.

Mais, là encore, comme dans la seconde partie du chapitre précédent, intervient le poids moléculaire, ou mieux la différence de poids moléculaire entre celui de l'alcool de l'éther-sel et celui de l'alcool mis en œuvre.

Et passant de l'alcool méthylique de poids moléculaire 32 à l'alcool benzylique de poids moléculaire 108, les proportions d'acétate de géranyle décomposé ont passé de 56 à 14 %.

Toutes choses égales d'ailleurs, la réaction est donc d'autant plus facile que le poids moléculaire de l'alcool de dédoublement est plus faible.

Cette constatation peut être considérée comme une généralisation de l'observation faite au chapitre 2.

Et d'une façon générale on peut admettre que ces sortes de réactions sont d'autant plus nettes et plus importantes que la différence des poids moléculaires entre l'alcool et l'alcool de l'éther-sel est plus grande.



CHAPITRE IV

Nous avons recherché au cours de ce chapitre quelle pouvait être l'influence des nombreux facteurs pouvant intervenir dans cette réaction, et susceptibles d'en modifier les rendements.

§ 1. Influence du degré de la fonction alcool de l'éther-sel

Nous avons tout d'abord déterminé quelle pouvait être l'influence du degré de la fonction alcool. Pour cela, nous ne pouvions employer et comparer, que des alcools de même poids moléculaire, étant donné les précédentes observations.

Nos essais ont donc porté :

- 1° Sur les acétates d'hexyle secondaire et d'isohexyle ;
- 2° Sur les acétates de géranyle et de linalyle ;
- 3° Sur les acétates d'hydrogéranyle et d'hydrolinalyle.

Réaction comparative des acétates d'hexyle

Ces deux essais ont été faits rigoureusement dans les mêmes conditions de concentration, de durée, de température, etc., les deux récipients contenant chaque essai ayant été chauffés simultanément dans le même bain-marie pendant trois heures.

Dans chaque essai, $\frac{1}{10}$ de molécule, soit 14^{gr}4 d'acétate ont été traités par 150 centimètres cubes d'alcool absolu et 2 centimètres cubes de potasse alcoolique normale.

Après chauffage et distillation fractionnée, on obtient des portions de tête qui ont été saponifiées à la façon

habituelle par un excès d'alcali, excès déterminé ensuite par titrage.

Dans ces conditions, on a obtenu :

1^o Avec l'acétate d'isohexyle (méthyl 4-propanol 1), rendement : 37,5 % ;

2^o Avec l'acétate d'hexyle secondaire (hexanol 3), rendement : 44 %.

On voit donc que, toutes choses égales d'ailleurs, la réaction paraît plus facile avec un éther-sel d'alcool secondaire qu'avec un éther-sel d'alcool primaire.

Réaction comparative entre les acétates de géranyle et de linalyle

Toujours dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons traité en même temps, deux essais portant chacun sur $\frac{1}{10}$ de molécule, soit 19^{gr} 6 d'acétate, 150 centimètres cubes d'alcool absolu et 2 centimètres cubes de potasse alcoolique normale.

Les portions de tête obtenues après distillation, saponifiées comme précédemment ont montré la formation d'acétate d'éthyle avec les rendements suivants :

1^o Avec l'acétate de géranyle, rendement : 53 % ;

2^o Avec l'acétate de linalyle, rendement : 66 %.

On voit donc ici, et plus nettement encore, l'influence de la fonction alcool de l'éther-sel sur les rendements de la réaction.

Réaction comparative entre les acétates d'hydrogéranyle et d'hydrolinalyle

Deux essais fait simultanément, et portant sur 20 gr., soit $\frac{1}{10}$ de molécule d'acétate d'hydrogéraniol et d'acétate d'hydrolinalol, chauffés en présence de 150 centimètres cubes d'alcool absolu et 2 centimètres cubes de KOH alcoolique normale ont donné respectivement :

1^o Avec l'acétate d'hydrogéranyle, rendement : 52,0 % ;

2^o Avec l'acétate d'hydrolinalyle, rendement : 66,2 %.

On voit donc par ces différents essais, l'influence du degré de la fonction alcoolique d'où dérive l'éther-sel. Les alcools tertiaires, de même poids moléculaire bien entendu paraissent plus sensibles que les alcools primaires.

De plus, la comparaison des rendements fournis par les acétates de géranyle et d'hydrogéranyle d'une part, et des acétates de linalyle et d'hydrolinalyle, d'autre part, semble montrer la non-influence de liaisons éthyléniques dans la molécule de l'éther-sel.

§ 2. Influence de la nature de l'alcali

Toutes les expériences précédentes ont été effectuées en présence de potasse. Il n'était pas évident *a priori* que les autres bases puissent se comporter identiquement et c'est pourquoi nous avons répété une série d'expériences comparatives en présence de potasse, de soude, d'ammoniaque.

Ces trois essais ont été effectués sur le même éther-sel et dans les mêmes conditions de chauffage.

Essai 1. — En présence de potasse

$\frac{1}{10}$ de molécule d'acétate de benzyle traité par 2 centimètres cubes de potasse alcoolique normale et 100 centimètres cubes d'alcool et chauffés pendant deux heures au bain-marie ont conduit à un rendement de 41,3 % confirmant une fois de plus les résultats précédents.

Essai 2. — En présence de soude

$\frac{1}{10}$ de molécule d'acétate, 2 centimètres cubes de soude alcoolique normale et 100 centimètres cubes d'alcool sont chauffés en même temps que l'essai précédent. Après distillation, la portion de tête, saponifiée ensuite par 15 centimètres cubes de potasse alcoolique à 280 grammes par litre a absorbé au titrage par l'acide sulfurique normal

32 centimètres cubes, ce qui correspond à 1^{er} 79 d'alcali restant.

La saponification de l'acétate d'éthyle formé a donc absorbé :

$$4^{\text{er}} 2 - 1,79 = 2^{\text{er}} 41$$

de potasse, soit un rendement de 42,6 %.

Essai 3. — En présence d'ammoniaque

Les mêmes proportions d'acétate et d'alcool traitées par 2 centimètres cubes d'une solution ammoniacale alcoolique normale exactement dans les mêmes conditions que les deux essais précédents ont montré dès l'ouverture du récipient une différence profonde dans la réaction. On ne perçoit sensiblement pas l'odeur d'acétate d'éthyle et le milieu reste alcalin.

La portion de tête, saponifiée par 10 centimètres cubes de la même solution alcoolique, a nécessité 49^{co} 4 d'acide sulfurique normal pour être neutralisée, ce qui correspond à 2^{er} 76 d'alcali restant.

La potasse employée à la saponification de l'éther est donc de :

$$2^{\text{er}} 80 - 2,76 = 0^{\text{er}} 04$$

soit un rendement de 0,8 %.

Il apparaît donc dans ces trois expériences que la potasse et la soude conduisent sensiblement aux mêmes rendements, mais que l'ammoniaque, agissant tout autrement, ne saurait remplacer l'une des deux bases précédentes.

§ 3. Essai de réaction en présence d'eau

En présence des résultats précédents, nous nous sommes un instant demandé si le radical OH de l'eau ne conduirait pas par analogie à des rendements du même ordre de grandeur.

A. Haller attribuait en effet les réactions de dédoublement de certains éthers-sels par l'alcool en milieu faiblement acide à l'action catalytique de l'eau.

Voulant nous assurer de ce fait, nous avons à nouveau répété l'une des opérations précédentes en l'absence de tout alcali, ce dernier étant remplacé par 5 centimètres cubes d'eau.

Pour cela $\frac{1}{10}$ de molécule d'acétate de benzyle, 100 centimètres cubes d'alcool et 5 centimètres cubes d'eau ont été chauffés à la façon habituelle et distillés.

Le dosage des éthers-sels dans la portion de tête indique une portion d'acétate d'éthyle correspondant à un rendement de 1,1 %.

L'eau ne paraît donc devoir jouer aucun rôle dans cette réaction.

§ 4. Influence de la proportion d'alcali

Dans toute la série des essais qui vont suivre, nous nous sommes efforcés d'opérer dans des conditions expérimentales aussi comparables que possible.

Pour cela les différents essais portant sur les mêmes quantités d'un même éther-sel dillué dans la même masse d'alcool et additionnés de quantités croissantes d'une même solution alcaline normale ont été chauffés simultanément et les dosages effectués aussi rapidement que possible.

Toutefois comme il n'était pas évident *a priori* que le temps n'intervienne pas sur les rendements, même à température ordinaire, nous avons, pour neutraliser cette action éventuelle du temps, réalisé deux séries d'essais.

Dans la première série, après un chauffage de deux heures au bain-marie et refroidissement rapide possible grâce au pyrex constituant les récipients, le dosage de la quantité d'éther éthylique formé a été effectué en commençant par l'essai contenant le moins d'alcali, et continué successivement par les essais ayant des quantités d'alcali

croissantes, le dernier essai dosé étant celui contenant le plus d'alcali.

Dans la seconde série d'essais, nous avons au contraire effectué les dosages en sens inverse, en commençant par l'essai correspondant à la plus grande quantité d'alcali pour terminer par l'essai le plus pauvre en alcali.

Prenant la moyenne des résultats trouvés pour deux essais du même ordre, nous pensons ainsi avoir éliminé toute cause d'erreur susceptible de provenir de la durée plus ou moins longue séparant la fin de l'opération du moment où était effectué le dosage.

Tous les essais suivants ont été effectués sur $\frac{1}{10}$ de molécule d'acétate de benzyle, 50 centimètres cubes d'alcool, des quantités croissantes de potasse alcoolique normale et chauffés simultanément pendant deux heures.

L'essai que l'on veut titrer est ensuite rectifié, et la portion de tête contenant l'acétate d'éthyle formé, saponifiée par de la potasse alcoolique dont on titre ensuite l'excès par l'acide sulfurique normal.

Les résultats ont été les suivants :

Première série d'essais

Quantité d'alcali en c.c. de solution normale	Rendements %
1	23,1
2	41,9
4	60,0
6	71,0
8	75,4
10	77,2

Deuxième série d'essais

Les titrages de cette série, chauffée en même temps que la première ont été effectués en sens inverse des précé-

dents, en commençant par l'essai fait en présence de 10 centimètres cubes de potasse normale:

Les résultats ont été les suivants :

Quantité d'alcali en c.c. de solution normale	Rendements %.
1	23,5
2	42,3
4	59,8
6	71,4
8	75,4
10	77,7

D'après ces résultats, la quantité d'alcali mis en jeu a donc une nette influence sur les rendements.

Le tableau ci-dessous, moyenne des deux essais précédents, le montre nettement.

Proportion d'alcali %.	Rendements %.
1	23,3
2	42,1
4	59,8
6	71,4
8	75,3
10	77,5

On voit que la proportion d'éther-sel déplacé augmente avec la quantité d'alcali, mais n'augmente pas proportionnellement à cette dernière.

Toutefois, il faut remarquer que les pourcentages de rendements obtenus ne sont pas les pourcentages vrais, car il faut tenir compte du fait que l'alcali agissant pour

son propre compte comme saponifiant, détruit une partie de l'éther-sel.

C'est ainsi que dans le dernier essai où la proportion d'alcali mis en jeu (10 centimètres cubes d'une solution alcaline normale pour $\frac{1}{40}$ de molécule d'éther sel) correspond à 10 % de la quantité d'éther.

En réalité ces 10 % d'alcali ont saponifié 10 % de l'éther-sel et la proportion de celui-ci offerte à la réaction nous intéressant n'est plus que 90 % de l'éther-sel mis en œuvre.

Dès lors le rendement de 77,5 % que nous avons trouvé est en réalité égal à $\frac{77,5}{90}$ c'est-à-dire égal à 86 %.

Chacun des rendements ci-dessus doit donc être augmenté d'un terme correctif d'autant plus faible évidemment que la quantité d'alcali mise en jeu est elle-même plus faible.

Le tableau des rendements vrais de la réaction doit donc être :

Quantité d'alcali %.	Rendement trouvé	Rendement vrai
1	23,3	23,5
2	42,1	43,0
4	59,8	62,3
6	71,4	75,9
8	75,3	84,0
10	77,4	86,0

§ 5. Influence de la durée de chauffage

Dans toute cette série d'essais, nous avons encore utilisé l'acétate de benzyle, l'alcool et la potasse. Nous avons ici opéré sur trois séries différentes.

Les essais de la série A portent sur $\frac{1}{40}$ de molécule d'acétate de benzyle, 100 centimètres cubes d'alcool et 1 centimètre cube de potasse alcoolique normale.

Les essais de la série B portent sur les mêmes quantités d'éther-sel et d'alcool mais en présence de 2 centimètres cubes de potasse alcoolique normale, tandis que les essais de la série C sont effectués en présence de 3 centimètres cubes de potasse alcoolique normale.

Les résultats ont été les suivants :

Essais série A

Durée de chauffage en heures	Rendements %
2	23,0
3	24,5
4	25,3
12	27,0
24	28,7

Essais série B

Durée de chauffage en heures	Rendements %
2	41,8
3	43,2
4	44,5
12	46,4
24	48,0

Essais série C

Durée de chauffage en heures	Rendements %
2	53,8
3	56,4
4	58,2
12	60,3
24	61,9

Si l'on examine les résultats précédents, on peut constater que, dans la série A, la réaction est très rapide au début puisqu'elle atteint 23 % au bout de 2 heures de chauffage.

Mais à partir de ce temps, et surtout au bout de 3 heures, la réaction se continue en présentant une vitesse d'allure infiniment plus réduite. Les rendements augmentent mais très lentement et sensiblement proportionnellement au temps.

Dans la série B on note également une grande vitesse au début puisque le rendement atteint 43 % en 3 heures. Puis, au bout de ce temps, réaction beaucoup plus lente progressant sensiblement avec la même allure que dans la série A.

On voit, en comparant les rendements des opérations A et B, que ces rendements augmentent avec la quantité d'alcali mise en jeu, mais cette variation dans la proportion d'alcali ne paraît influencer que les rendements des premières heures et paraît sans influence sur les vitesses de réaction au bout de plusieurs heures.

L'examen de la série C confirme cette impression. Là encore, on atteint rapidement un rendement élevé sensiblement dans le même temps que dans les essais A et B, mais ce rendement ne progresse plus ensuite que très lentement, sensiblement proportionnellement au temps et dans le même ordre de grandeur que dans les essais précédents.

Il semble donc qu'il y ait deux stades différents dans la réaction subissant l'influence du temps :

Un premier stade d'une durée de 2 à 3 heures pendant lequel la réaction est très rapide, puis un deuxième stade où la réaction change nettement d'allure et devient beaucoup plus lente.

Nous verrons par la suite quelle interprétation on peut donner de ces deux phases.

Le tableau suivant groupe l'ensemble des résultats des trois séries d'essais précédents.

Durée de chauffage en heures	Proportion d'alcali mis en jeu		
	1 %	2 %	3 %
	Rendements :		
2	23,0	41,8	53,8
3	24,5	43,2	56,4
4	25,9	44,5	58,2
12	27,0	46,4	60,3
24	28,7	48,0	61,9

§ 6. Influence de la température

Nous avons recherché, dans ce paragraphe, à vérifier des observations déjà faites, à savoir que, toutes choses égales d'ailleurs, la réaction que nous étudions subit l'influence de la température.

Nous avons, pour cela, déterminé quelles étaient les proportions d'acétate d'éthyle résultant de la réaction entre l'acétate de benzyle et l'alcool en présence de 2 % de la quantité de potasse théoriquement nécessaire à la saponification au bout de 24 heures de chauffage, à des températures de 40°-60°-80° et 100°.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Température	Rendements %
40°	3,2
60°	12,2
80°	30,4
100°	48,0

On voit ici nettement l'influence de la température.

Dans ce cas particulier, cette réaction paraît se comporter sensiblement comme les réactions d'éthérification.

CHAPITRE V

§ 1. Etude de la réaction en milieu neutre

Nous avons recherché, au cours de ce paragraphe, si la réaction précédente n'était pas susceptible de se produire, même en milieu neutre.

Et s'il en était ainsi, quel était l'ordre de grandeur du rendement.

Etant donné que si la réaction se fait, elle doit à priori conduire à des rendements très faibles, nous avons effectué une série d'essais en chauffant pendant des temps assez longs.

Dans toute cette série d'expériences, nous avons opéré sur des mélanges de $\frac{1}{10}$ de molécule d'acétate de benzyle en présence de 100 centimètres cubes d'alcool et chauffés pendant des temps variables, depuis 2 heures jusqu'à 24 heures.

Les résultats ont été les suivants :

Durée de chauffage en heures	Rendements %
2	0,7
6	1,6
12	2,7
24	4,9

On voit donc par cette série d'essais que la réaction est également susceptible de se faire en milieu neutre. Mais elle s'y fait extrêmement lentement. Il est à noter que la progression du rendement en fonction du temps est sensi-

blement du même ordre de grandeur que la progression des rendements en fonction du temps en milieu alcalin au bout de 2 à 3 heures de réaction.

Les deux progressions sont en effet tout à fait du même ordre de grandeur puisqu'en milieu alcalin à 2 % d'alcali le rendement passe de 43,2 % à 48,0 % entre 3 et 24 heures, soit une progression de 4,8 %, tandis qu'en milieu neutre, nous notons une progression de 4,2 % entre 2 et 24 heures.

Nous donnerons dans le paragraphe suivant une interprétation de cette observation.

§ 2. Variation du PH au cours de la réaction

Dans tous les essais que nous avons effectués, nous avons toujours constaté la neutralité absolue du mélange après réaction.

Cherchant à nous rendre compte comment et à quel instant le milieu cessait d'être alcalin, nous avons, sur une série d'essais identiques, déterminé la valeur du PH de la solution au bout de temps de chauffe variable, c'est-à-dire au fur et à mesure de la réaction.

Ces déterminations du PH ont été effectuées par voie électrométrique au moyen de l'électrode à calomel. L'intérêt de cette étude étant surtout de savoir à quel instant disparaissait l'alcalinité, nous n'avons pas cherché à déterminer les valeurs absolues du PH au-dessus de 10.

Dans la première série d'essai faite en présence de 1 % d'alcali initial, nous avons trouvé les variations suivantes :

Au bout de 30 minutes, le PH est supérieur à 10.

—	1 heure,	—	est égal	à 9.
—	1 h. 30,	—	—	à 8.
—	2 heures,	—	—	à 7,1.

Dans une seconde série d'essais faite en présence de 2 centimètres cubes de potasse normale, nous avons noté :

Au bout de 30 minutes, le PH est supérieur à 10.

—	1 heure,	—	—	à 10.
—	1 h. 30,	—	est égal	à 8,5.
—	2 heures,	—	—	à 7,2.

Enfin dans la troisième série faite en présence de 3 centimètres cubes de potasse normale, nous avons noté :

Au bout de 30 minutes, le PH est supérieur à 10.

—	1 heure,	—	—	à 10.
—	1 h. 30,	—	est égal	à 9.
—	2 heures,	—	—	à 7,5.

Ces résultats nous ont paru extrêmement intéressants puisqu'ils permettent de se rendre compte que l'alcalinité du milieu disparaît pratiquement au bout de deux heures de chauffage.

Or c'est précisément pendant cette même période de deux heures que la réaction de dédoublement est extrêmement rapide.

Et il est dès à présent assez logique d'attribuer à l'état alcalin du milieu la cause de cette phase rapide. Quand l'alcalinité disparaît, la réaction change brusquement d'allure pour devenir infiniment plus lente, c'est-à-dire tout à fait identique à ce qu'elle est en milieu neutre.

§ 3. Mécanisme de la réaction

Si l'on compare la totalité des résultats obtenus en mettant en présence l'acétate de benzyle, l'alcool ordinaire et des quantités variables d'alcali dans des conditions expérimentales différentes, on arrive facilement à donner du mécanisme de la réaction une interprétation nouvelle.

L'étude du rendement en fonction du temps, nous a montré que dans tous les cas étudiés, les rendements varient, semble-t-il, selon deux phases.

Dans la première, généralement terminée au bout de

deux à trois heures, les rendements augmentent très rapidement avec le temps. Il y a là une phase où la réaction semble très aisée et où le rendement au bout de deux à trois heures est en quelque sorte fonction de la proportion d'alcali mis en jeu ; ce qui est le type des réactions catalytiques où l'agent catalytique serait indifféremment la potasse ou la soude.

Mais, l'étude des variations du PH au cours de la réaction nous ayant permis de constater que l'alcalinité primitive disparaît sensiblement au moment où cesse la phase rapide de réaction, soit environ au bout de deux à trois heures, il est donc logique de supposer que c'est à cette alcalinité du milieu que l'on doit cette phase rapide de réaction.

La disparition de l'alcalinité est évidemment due à l'action que l'alcali exerce sur l'éther-sel par suite du phénomène normal de saponification.

Plus le milieu est alcalin, plus la réaction est rapide, mais au bout d'un temps à peu près semblable la neutralité est atteinte, quelque soit la proportion (1, 2, 3 %) d'alcali mis en jeu.

A partir du moment où disparaît l'alcalinité, commence la deuxième phase correspondant à la réaction en milieu neutre.

Là, que ce soit en milieu primitivement neutre, ou en milieu primitivement alcalin, la réaction a exactement le même caractère. Elle est très lente et paraît uniquement, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle au temps.

Enfin, ayant observé que la réaction ne se produit nullement dans le cas des éthers halogénés (du bromure de benzyle chauffé dans les conditions habituelles avec de l'alcool, en présence de 2 centimètres cubes de potasse alcoolique normale n'a pas donné trace de bromure d'éthyle) il apparaît donc que le complexe



est nécessaire à la réaction.

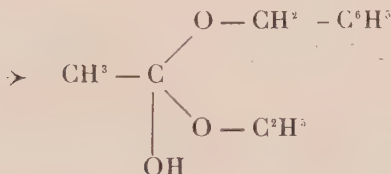
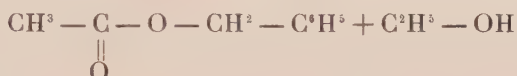
C'est en présence de ces différentes observations que nous arrivons, finalement, à l'interprétation suivante :

En milieu même très faiblement alcalin comme en milieu faiblement acide d'ailleurs, la double liaison —C—O— du complexe éther-sel jouirait d'une certaine

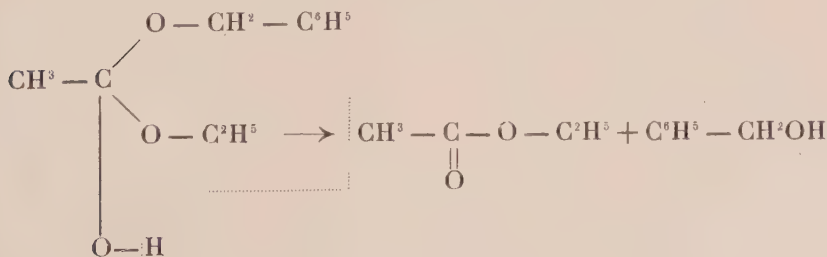


mobilité.

L'ouverture de l'une des doubles liaisons serait alors relativement aisée, et grâce à cette ouverture une molécule d'alcool se fixerait sur le complexe. C'est ainsi, par exemple, que l'acétate de benzyle en présence d'alcool éthylique donnerait la réaction additive suivante :



puis, dans une seconde phase, le complexe élimine le radical alcool le plus lourd, ce qui conduit ici à la formation d'acétate d'éthyle et d'alcool benzylique.



Cette élimination du radical alcool le plus lourd se ferait au fur et à mesure de la phase additive et d'autant plus facilement que la différence des poids moléculaires

entre le radical-alcool combiné dans l'éther-sel et le radical alcool de dédoublement est la plus grande possible.

Plus le milieu serait alcalin, plus l'aptitude d'ouverture de la double liaison — C — O — serait considérable.

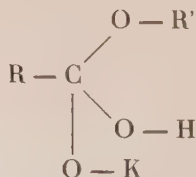


Mais, dès que disparaît l'alcalinité libre par suite de l'absorption de l'alcali par le phénomène normal de la saponification, la double liaison deviendrait infiniment plus stable. Et ce ne serait que péniblement et très lentement qu'elle fixerait néanmoins une molécule d'alcool pour éliminer ensuite le radical le plus lourd.

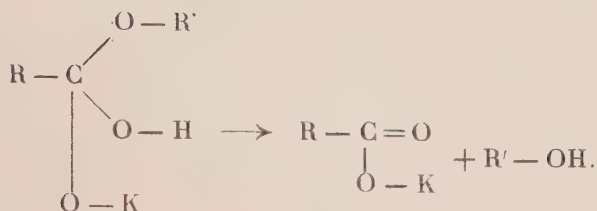
On peut remarquer que, en milieu faiblement acide, où le milieu demeure acide, les rendements ne doivent pas avoir la limite que nous avons constatée au moment où disparaît l'alcalinité du milieu, ce qui est d'ailleurs en concordance avec les observations faites par A. Haller.

Enfin, si nous admettons cette tendance à l'ouverture de la double liaison de la fonction éther-sel, soit en milieu acide, soit en milieu alcalin, on peut envisager que le phénomène de saponification ordinaire, généralement formulé en une phase pourrait, peut-être, également s'interpréter en admettant deux phases successives.

Dans la saponification en milieu alcalin, il y aurait dans une première phase additive, fixation de la molécule d'alcali sur la double liaison et l'on obtiendrait un complexe de la forme



puis, dans la deuxième phase, élimination du radical alcool selon le schéma



Dans le cas de la saponification par l'eau, c'est-à-dire en milieu primitivement neutre, le mécanisme serait identique au précédent ; l'eau se fixant sur la double liaison du —C—O— qui deviendrait rapidement mobile, le

milieu devenant acide dès les premières phases de la réaction.

Bien entendu, on arrive au même résultat qu'en admettant l'interprétation habituelle du phénomène de la saponification en une seule phase.

Toutefois d'après notre hypothèse, ce ne serait plus, après saponification, le même atome d'oxygène qui serait finalement, doublement lié à l'atome de carbone.



CONCLUSIONS

Au cours de ce travail nous avons tout d'abord généralisé les réactions pouvant se produire entre les éthers-sels et les alcools en milieu faiblement alcalin.

Nous avons montré que les différents éthers-sels dérivés d'un même alcool se comportaient également vis-à-vis d'un même alcool. Mais qu'il en était tout autrement pour différents éthers dérivés d'un même acide. Dans ce cas la réaction est d'autant plus importante que le poids moléculaire de l'alcool de l'éther-sel est plus grand.

Etudiant ensuite les réactions entre un même éther-sel et différents alcools, nous avons constaté un phénomène analogue, de sorte que, toutes choses égales d'ailleurs, les réactions entre éthers-sels et alcools, en milieu faiblement alcalin paraissent d'autant plus grandes que la différence de poids moléculaire entre l'alcool de l'éther-sel et l'alcool est la plus grande possible.

Nous avons ensuite mis en évidence l'influence du degré de la fonction alcool de l'éther-sel et constaté que les éthers-sels d'alcools tertiaires étaient plus facilement décomposés que les éthers-sels d'alcool secondaires ou primaires, à poids moléculaires égaux bien entendu.

Etudiant ensuite le mécanisme même de la réaction et l'influence des différents facteurs susceptibles d'agir sur les rendements, nous avons constaté l'influence de la température, de la durée de chauffage, de la quantité d'alcali, etc.

L'étude des variations de rendement avec des quantités croissantes d'alcali nous a permis de constater que ces réactions semblent se différencier des réactions d'éthérification proprement dite.

De plus, les variations du rendement avec le temps ont montré dans cette réaction l'existence de deux phases différentes. L'une, au début, très rapide, généralement terminée au bout de deux à trois heures à 100° a nettement l'allure d'une réaction catalytique. L'autre beaucoup plus lente présente une allure toute différente.

Enfin, observant les variations du PH au cours de la réaction, et constatant que l'alcalinité disparaît au moment où cesse la phase rapide de réaction, nous avons pu donner de cette réaction, une interprétation paraissant conforme aux différents résultats observés.



SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Electro-osmose et électro-filtration

Vu et approuvé :

Paris, le 11 janvier 1933.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 11 janvier 1933.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
CHARLETTY.

